

**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ**

**EDUARDO MIODUSKI SZESZ**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MODIFICAÇÕES  
SUPERFICIAIS EM TITÂNIO PARA APLICAÇÃO BIOMÉDICA**

**CURITIBA  
2010**

**EDUARDO MIODUSKI SZESZ**

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MODIFICAÇÕES  
SUPERFICIAIS EM TITÂNIO PARA APLICAÇÃO BIOMÉDICA**

Dissertação apresentada como requisito para obter o título de Mestre em Engenharia Mecânica do Curso de mestrado em Engenharia Mecânica da UFPR, na área de concentração Manufatura.

Orientadora: Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Neide Kazue Kuromoto

**CURITIBA  
2010**

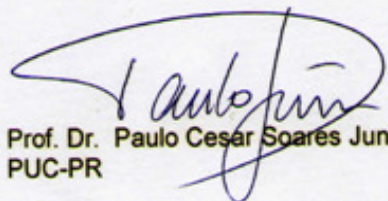
## TERMO DE APROVAÇÃO

EDUARDO MIODUSKI SZESZ

### PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MODIFICAÇÕES SUPERFICIAIS EM TITÂNIO PARA APLICAÇÃO BIOMÉDICA

Dissertação aprovada como requisito parcial à obtenção de grau de Mestre em Engenharia Mecânica, área de concentração Manufatura, no Programa de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica, Setor de Tecnologia da Universidade Federal do Paraná.

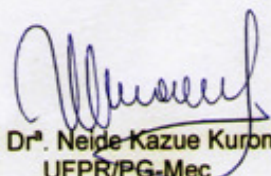
Banca Examinadora:



Prof. Dr. Paulo Cesar Soares Junior  
PUC-PR



Prof. Dr. Carlos Mauricio Lepienski  
UFPR



Prof. Dr. Neide Kazue Kuromoto  
UFPR/PG-Mec  
Presidente

Curitiba, 31 de agosto de 2010.

*Ao Senhor e Salvador Jesus Cristo, por sua redenção e graça.*

*À minha amada noiva, Ana Paula, por seu amor, cuidado, paciência e incentivo em todos os  
momentos.*

*À meus pais, Carlos e Noeli, e meu irmão, Filipe, por sempre desejarem meu crescimento e  
vitória.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por seu amor, graça e misericórdia sobre minha vida, pela sabedoria e por seu plano traçado para mim por sua boa, perfeita e agradável vontade.

Agradeço à minha noiva Ana Paula por sempre me apoiar e me ajudar em toda a minha caminhada, não só a acadêmica, mas a da vida.

Agradeço aos meus pais por sempre me ensinarem a buscar a Deus, a sua sabedoria e seu conhecimento.

Agradeço à Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Neide Kazue Kuromoto pela orientação, pela paciência e pelo ensino dados a mim durante todos esses anos, desde a iniciação científica até a essa dissertação de mestrado.

Agradeço aos meus colegas de grupo de pesquisa por toda a ajuda prestada que possibilitou a realização dessa dissertação. Agradeço ao Gelson pela programação do nanoindentador, pelas imagens de MEV pela ajuda na discussão dos resultados. Agradeço ao Gabriel e ao Bruno pela ajuda na preparação das amostras e soluções. Muito obrigado pela paciência e dedicação.

Agradeço ao professor Irineu Mazzaro pela utilização do difratômetro de Raios-X.

Agradeço à Alexsander Golin e à Laiz Valgas da empresa NEODENT<sup>®</sup> pelo jateamento das amostras de titânio e pelas inúmeras imagens de MEV.

Agradeço à Irineu Vitor Leite e a Luciane Suzuki da empresa NEOORTHO<sup>®</sup> pelo corte das amostras de titânio.

Agradeço à aos professores Haroldo de Araújo Pontes e Cláudia Eliane Bruno Zarbin por cederem o laboratório Lamabio para a preparação das soluções para os testes de bioatividade.

Agradeço ao Marcio por sempre me ajudar com as matrículas, pedidos e prazos do PG-MEC. Muito obrigado pela paciência e compreensão.

Por fim, agradeço aos membros da banca, Prof. Dr. Carlos Mauricio Lepienski e Prof. Dr. Paulo Cesar Soares Junior, pelo tempo dedicado a leitura dessa dissertação pelas contribuições para o fechamento desse trabalho.

*Pois em Deus foram criadas todas as coisas nos céus e na terra, as visíveis e as invisíveis, sejam tronos ou soberanias, poderes ou autoridades; todas as coisas foram criadas por Ele e para Ele.*

*Colossenses 1:16*

## RESUMO

O titânio é um material biocompatível e que apresenta boa resistência à fadiga e a corrosão. Essas características levam-no a ser muito utilizado na fabricação de próteses ortopédicas e implantes dentários. Entretanto, o titânio não é bioativo. Existem vários métodos para tornar o Ti bioativo, e que resultam em diferentes superfícies com diferentes propriedades. O presente estudo teve como objetivo a avaliação de três diferentes modificações na superfície do titânio comercialmente puro, grau 2, com a intenção de torná-lo bioativo; sendo estas, a oxidação anódica, o jateamento e o tratamento alcalino. Foram avaliadas a morfologia (MEV e perfil), a estrutura cristalina (DRX), as propriedades mecânicas (indentação instrumentada e testes de riscamento) e a bioatividade *in vitro* (imersão em solução SBF) das superfícies obtidas, com o intuito de indicar as diferenças entre as superfícies obtidas e discutir os benefícios que cada modificação superficial resulta para a aplicação biomédica do titânio.

A oxidação anódica foi empregada utilizando eletrólito de NaOH 0,1 mol/L e densidade de corrente constante de 150 mA/cm<sup>2</sup> por um minuto. O jateamento foi realizado por 6s com pó de alumina de 280 µm, pressão de 20 bar e distância de 10 cm. O tratamento alcalino foi realizado através da imersão do Ti em uma solução de NaOH 5 mol/L a 60 °C por 24 horas. Após isso foi realizado um tratamento térmico a 600 °C por uma hora.

Cada tipo de modificação superficial resultou em uma morfologia própria, mas que, no entanto, guardam uma característica em comum: o aumento da rugosidade. Com respeito às fases cristalinas, no caso das superfícies jateadas, foi detectada a presença da alumina na superfície do Ti. O Ti submetido à oxidação anódica e ao tratamento alcalino apresentaram, em sua superfície, uma estrutura cristalina e composição química favoráveis a nucleação de apatita, sendo isso um indicativo de sua bioatividade. Em relação às propriedades mecânicas, a camada superficial do Ti submetido ao tratamento alcalino apresentou os menores valores de módulo de elasticidade e dureza. No caso do jateamento, a dureza da superfície apresentou uma pequena elevação, em comparação com o Ti polido, e o módulo de elasticidade apresentou redução. Isso indica que certa fragilização da superfície ocorreu após o tratamento. O maior aumento da dureza entre as superfícies tratadas foi obtido para o Ti após a oxidação anódica. Resultados dos testes de riscamento indicam que o filme de TiO<sub>2</sub> obtido possui maior dureza do que o substrato de Ti.

Quanto à bioatividade, apenas o Ti submetido ao tratamento alcalino apresentou a nucleação de apatita em sua superfície após imersão em SBF.

**Palavras chave:** titânio, oxidação anódica, tratamento alcalino, jateamento, bioatividade.

### **ABSTRACT**

Titanium and its alloys have been used in the production of dental implants and orthopedic prostheses due to the low tendency to corrosion and good biocompatibility. Meanwhile, the surface of titanium is not bioactive. Several surface treatments have been developed to make its surface bioactive. The aim of this work was to evaluate three different surface modifications of commercially pure titanium grade 2, to make the Ti surface bioactive. It was used the anodic oxidation, sandblasting and alkali treatment. The surface morphology, crystal structure, mechanical properties and bioactivity were evaluated. For that were used SEM images, x-ray diffraction, instrumented indentation, scratch testing and in vitro bioactivity tests.

The anodic oxidation was carried out using NaOH electrolyte 0.1 mol / L and constant current density of 150 mA/cm<sup>2</sup> for a minute. The shot blasting was performed using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> particles with 280µm average diameter and air pressure of 20 bars during 6 s. After the blasting, an acid etching was performed with hydrofluoric acid to remove the residual alumina. The alkaline treatment was performed by immersion of Ti in NaOH 5 mol/L solution at 60 °C for 24 hours. After this, a heat treatment was performed at 600 ° C for one hour.

Each surface modification resulted in a specific morphology, but all of those had a common characteristic: the roughness increase. Crystalline phases: Ti blasted showed alumina on its surface. This factor was negatively to bioactivity. Ti subjected to anodic oxidation and alkali treatment showed, on its surface, a crystal structure and chemical composition to favor apatite nucleation, and this is an indication of their bioactivity.

Mechanical properties: Ti alkali treated showed the lowest elastic modulus and hardness values. The shot blasting process applied on titanium become the surfaces harder and presenting some brittleness. The largest increase in hardness between the treated surfaces was obtained for Ti after anodic oxidation. Scratch test indicate that the TiO<sub>2</sub> film has a higher hardness than the Ti substrate

Bioactivity: only the Ti alkali treated showed apatite nucleation after SBF immersion. However, SBF preparation problems may have led to this negative result for Ti subjected to other surface treatments.

**Key Words:** titanium, anodic oxidation, alkaline treatment, shot blasting, bioactivity.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema simplificado de uma célula eletrolítica. ....	22
Figura 2 - Morfologia da superfície antes (A) e após (B) a oxidação anódica com eletrólito de $H_2SO_4$ 1mol/L a 180 V por um minuto (adaptado de YANG et. al. 2004) .....	24
Figura 3 - Morfologia da superfície do Ti antes (A) e após (B) o jateamento realizado com alumina (adaptado de GUEHENNEC et. al., 2008) .....	26
Figura 4 - Morfologia da superfície do Ti antes (a) e após o tratamento alcalino (a) e tratamento alcalino seguido de tratamento térmico (c) (adaptado de KIM et. al. 1997) .....	29
Figura 5 - Esquema simplificado dos componentes de um microscópio eletrônico de varredura. Adaptado de DEDAVID, et. al., 2007.....	31
Figura 6 - Esquema ilustrativo da emissão de Raios-X característicos.....	33
Figura 7 - Esquema ilustrativo da difração de Raios-X (KAHN, 2003). ....	35
Figura 8 - Gráfico da força versus separação interatômica para átomos fracamente e fortemente ligados. (Adaptado de CALLISTER, 2001).....	37
Figura 9 - Esquema simplificado de um equipamento para aplicação da técnica da indentação instrumentada (Adaptado de HAY e PHARR, 2000).....	41
Figura 10 - Esquema do perfil de uma indentação (Adaptado de HAY e PHARR, 2000). ....	42
Figura 11 - Representação esquemática de uma curva de carga ( $P$ ) versus deslocamento ( $h$ ) para um ciclo completo de carga e descarga (Adaptado de HAY e PHARR, 2000).....	43
Figura 12 - (a) Esquema representativo do teste de oxidação anódica. Estão indicadas, na figura, o eletrodo de Ti e a amostra. (b) Amostra após a oxidação anódica. Porção em cinza mais escuro corresponde ao filme depositado. (c) Gráfico representativo de tensão <i>versus</i> tempo para a oxidação anódica.....	49
Figura 13 - Imagens de MEV: (a) Ti polido; (b) Oxidação anódica; (c) Jateamento; (d) Tratamento alcalino. Aumentos de 1000x. Detalhes das imagens com aumento de 5000x.....	57
Figura 14 - Perfis representativos das superfícies tratadas, obtidas com o nanoindentador, antes da realização dos riscos. ....	58
Figura 15 - Difratoograma de Raios-X para o Ti polido de referência. ....	60
Figura 16 - Difratoograma de Raios-X para o Ti submetido a oxidação anódica, jateamento e tratamento alcalino. ....	60
Figura 17 - Difratoogramas de Raios-X para o Ti jateado antes e após o ataque ácido.....	61
Figura 18 - Gráficos: (a) dureza e (b) módulo de elasticidade <i>versus</i> profundidade de contato para o Ti polido. ....	63

Figura 19 - Perfil representativo de um risco produzido sobre Ti polido.....	64
Figura 20 - Gráfico de Dureza <i>versus</i> Profundidade de contato para as superfícies após os tratamentos. ....	66
Figura 21 - Gráfico de Módulo de Elasticidade <i>versus</i> Profundidade de contato para as superfícies após os tratamentos. ....	67
Figura 22 - Perfil representativo para risco produzido sobre a superfície oxidada acompanhada de sua imagem de microscopia. A linha tracejada marca o ponto de carga crítica do filme....	68
Figura 23 - Imagens de MEV de um risco produzido com carga crescente sobre o filme anódico de TiO <sub>2</sub> . Em detalhe estão as imagens do início, meio e fim do risco.....	69
Figura 24 - Perfil de risco produzido com carga constante do filme para o substrato. ....	70
Figura 25 - Imagens de MEV do risco produzido com carga constante do filme anódico para o substrato. Vista geral do risco com aumento de x65 e detalhe da interface com aumento de 1000x. Em detalhe está a imagem da amostra testada mostrando o filme (f), o substrato (s) e a região riscada (traço branco). ....	71
Figura 26 - Perfil de risco produzido com carga crescente sobre superfície jateada.....	72
Figura 27 - Imagens de MEV do risco produzido com carga crescente sobre superfície jateada. Em detalhe estão as imagens do início, meio e fim do risco. No topo está uma imagem de MEV de risco produzido sobre o Ti polido .....	73
Figura 28 - Perfil de risco produzido com carga crescente sobre Ti após o tratamento alcalino. ....	74
Figura 29 - Imagens de MEV de risco produzido com carga crescente sobre o Ti após o tratamento alcalino. Em detalhe estão as imagens do início, meio e fim do risco. ....	75
Figura 30 - Imagens de MEV mostrando morfologia do titânio metálico submetido a tratamento alcalino (a) SBF – 28 dias (b) detalhe da região evidenciando precipitados.....	77
Figura 31 - Imagens de MEV mostrando a morfologia do titânio metálico após teste de bioatividade durante 28 dias (a) tratamento alcalino (b) tratamento alcalino + tratamento térmico. ....	77
Figura 32 - Difratoograma de Raios-X mostrando as fases cristalográficas presentes sobre o titânio metálico imerso em SBF: (a) tratamento alcalino (b) tratamento alcalino+tratamento térmico. ....	78
Figura 33 - Imagens de MEV mostrando morfologia do titânio metálico após teste de bioatividade (a) 28 dias (b) 3 dias e os resultados de EDS correspondentes (c) e (d).....	79



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Métodos de modificação de superfícies. Adaptado de LIU et. al., 2004.....	15
Tabela 2 - Concentração iônica nominal do plasma sanguíneo humano e do SBF. Adaptado de KOKUBO e TAKADAMA 2006. ....	18
Tabela 3 - Composição química e propriedades mecânicas para os quatro graus de Ti-cp. Adaptado da norma ASTM F67:06 .....	20
Tabela 4 - Principais características dos testes de dureza (Adaptado de CALLISTER, 2001). ....	39
Tabela 5 - Arquivos JCPDS para identificação das fases cristalinas por DRX.....	52
Tabela 6 - Reagentes químicos para preparação da solução SBF (KOKUBO e TAKADAMA 2006).....	54
Tabela 7 - Rugosidade das superfícies submetidas a diferentes tratamentos de superfícies. ...	59

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	17
2.1 BIOMATERIAIS, BIOCOMPATIBILIDADE E BIOATIVIDADE .....	17
2.2 TITÂNIO .....	19
2.3 OXIDAÇÃO ANÓDICA .....	21
2.4 JATEAMENTO.....	25
2.5 TRATAMENTO ALCALINO .....	27
2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....	30
2.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	30
2.6.2 Difração de Raios-X .....	33
2.6.3 Indentação Instrumentada.....	35
2.6.3.1 Módulo de Elasticidade .....	35
2.6.3.2 Dureza.....	38
2.6.3.3 Indentação Instrumentada.....	40
2.6.4 Teste de Riscamento.....	46
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	47
3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	47
3.2 OXIDAÇÃO ANÓDICA .....	48
3.3 JATEAMENTO.....	50
3.4 TRATAMENTO ALCALINO .....	50
3.5 DETERMINAÇÃO DA MORFOLOGIA.....	51
3.6 DETERMINAÇÃO DAS FASES CRISTALINAS .....	51
3.7 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	52
3.8 BIOATIVIDADE .....	53
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS.....	55
4.1 MORFOLOGIA .....	55
4.2 FASES CRISTALINAS .....	59
4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS .....	63
4.4 BIOATIVIDADE .....	76
5 CONCLUSÃO.....	81
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....	83
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	84

## 1 INTRODUÇÃO

O titânio e suas ligas apresentam características que os levam a serem muito utilizados na fabricação de próteses ortopédicas e implantes dentários. Isso vem do fato do titânio ser biocompatível e apresentar boa resistência à fadiga e a corrosão e além de ter módulo elástico relativamente baixo (LIU et al., 2004) quando comparado com outros metais. A biocompatibilidade do titânio é devida a uma camada muito fina de óxido que se forma naturalmente em sua superfície quando em contato com oxigênio a temperatura ambiente (SUL et al., 2002). Essa camada funciona como uma proteção prevenindo a corrosão do metal. Quando essa camada de óxido é danificada, ela é rapidamente (milissegundos) regenerada se em contato com meio oxidante como o fluido corpóreo (LIU et al., 2004). Assim, os tecidos vivos que se encontram ao redor do implante ficam sempre em contato com a camada de óxido e não com o substrato.

Entretanto, o titânio não é bioativo, ou seja, não há uma interação com o meio biológico que leve a uma integração entre tecidos e o titânio. Existem vários métodos para torná-lo bioativo. É possível citar como exemplo desses métodos:

- Recobrimento com hidroxiapatita (HA) por plasma spray (SUN et al., 2003; BEST et al., 2008);
- Crescimento de filme de titanato de sódio por tratamento alcalino seguido de tratamento térmico (KIM et al., 1996; RAVELINGIEN et al., 2010);
- Deposição de filmes anódicos de óxido de titânio (SUL et al., 2001; YANG et al., 2004; SANTOS Jr. et al., 2007; SUN et al., 2008);
- Aumento da rugosidade por jateamento abrasivo (MULTIGNER et al., 2009);
- Recobrimentos de  $\text{TiO}_2$  por aspersão térmica (GAONA et al., 2007).

Fatores como composição, porosidade, rugosidade e cristalinidade da superfície do Ti determinam a bioatividade, ou seja, podem induzir a adesão de células ósseas precursoras, e assim, acelerar a formação do tecido ósseo que fixará o implante (LAUER et al., 2001; YANG et al., 2004). Além disso, é preciso garantir que o implante possua boas propriedades mecânicas devido aos esforços mecânicos que sofrerá ao desempenhar sua função no corpo humano. Deste modo, é importante conhecer as características das superfícies obtidas sobre o

titânio através de diferentes técnicas e dimensioná-las de maneira a se obter bioatividade e boas propriedades mecânicas.

A maior parte das propriedades de biomateriais, tais como a não-toxicidade, resistência à corrosão ou a degradabilidade controlada, módulo de elasticidade e resistência à fadiga têm sido reconhecidas como altamente relevantes em termos da seleção dos biomateriais para uma determinada aplicação biomédica. A superfície do material desempenha um papel extremamente importante na resposta do ambiente biológico aos dispositivos médicos. Em implantes feitos de titânio, os processos de fabricação geralmente levam a criação de uma camada superficial oxidada que é freqüentemente contaminada, plasticamente deformada e não uniforme. Essas superfícies nativas não são apropriadas para aplicações biomédicas e um tratamento de superfície deve ser realizado. Outro motivo importante para a realização de modificação da superfície do titânio para dispositivos médicos é que as propriedades da superfície muitas vezes devem ser diferentes daquelas pertencentes ao volume de todo o material. Por exemplo, a fim de realizar uma boa integração biológica é necessário ter uma boa conformabilidade com o osso. Em contato com sangue, dispositivos tais como válvulas cardíacas artificiais, a compatibilidade com o sangue é crucial. Em outras aplicações a resistência ao desgaste e a corrosão também é necessária. As técnicas de modificação de superfície não só devem manter as boas propriedades do titânio e suas ligas, tais como módulo elástico relativamente baixo, boa resistência à fadiga, conformabilidade e usinabilidade, mas também melhorar as propriedades da superfície exigidas pelas diferentes aplicações clínicas. De acordo com essas diferentes necessidades várias modificações de superfície têm sido propostas. Esses métodos de modificações são classificados em mecânicos, químicos e físicos, de acordo com o mecanismo de formação da camada superficial do material.

Cada um dos diferentes tratamentos que são realizados sobre o titânio para a aplicação biomédica resulta em diferentes superfícies com diferentes propriedades, sejam através de sua morfologia, estrutura cristalina ou composição. LIU et al., (2004) resumiram algumas das diferenças entre esses tratamentos superficiais. A tabela 1 mostra essas informações para o caso da oxidação anódica, jateamento e tratamento alcalino.

A grande variedade de tratamentos superficiais com propriedades tão distintas resulta em uma dificuldade na escolha de qual modificação deve ser feita para uma dada aplicação do titânio como biomaterial.

**Tabela 1 - Métodos de modificação de superfícies. Adaptado de LIU et. al., 2004**

Método de Modificação Superficial	Modificação	Resultado
Jateamento	Superfície rugosa formada por processos abrasivos (mecânicos)	Superfície rugosa. Melhora adesão e crescimento celular
Tratamento Alcalino	Filme de titanato de sódio com aproximadamente 1 $\mu\text{m}$ de espessura	Melhora a biocompatibilidade, bioatividade ou condutividade óssea
Oxidação Anódica	Camada de $\text{TiO}_2$ com espessuras de 10 nm a 40 $\mu\text{m}$ com íons do eletrólito incorporados ao filme	Produz topografias superficiais específicas. Melhora a resistência à corrosão, a biocompatibilidade, bioatividade ou condutividade óssea

Outro aspecto importante é o conhecimento das propriedades mecânicas de superfície do material. Para determinadas aplicações é interessante conhecer a dureza e o módulo elástico, pois o implante e o osso devem responder de forma adequada quando submetidos a esforços. Até o momento muito pouco existe nessa área (SANTOS Jr. et al., 2007; de SOUZA, 2010; SOARES et al., 2008) devido às dificuldades de realizar os testes de indentação instrumentada em amostras porosas e rugosas e, conseqüentemente as interpretações dos resultados podem induzir a erros, pois muitas vezes os valores obtidos correspondem ao conjunto da camada superficial modificada e o substrato.

O entendimento das diferentes propriedades que resultam das modificações da superfície do titânio torna-se indispensável para a escolha dos processos de produção dos dispositivos médicos e para que esses tenham seu sucesso clínico alcançado.

O objetivo desse trabalho foi realizar três diferentes modificações na superfície do titânio comercialmente puro, grau 2, com a intenção de torná-lo bioativo; sendo estas a oxidação anódica, o jateamento e o tratamento alcalino, e comparar as diferentes morfologias, mudanças estrutural e propriedades mecânicas obtidas com o intuito de indicar as diferenças entre as superfícies obtidas e discutir os benefícios que cada modificação superficial resulta para a aplicação biomédica do titânio. As propriedades da superfície citadas acima foram escolhidas para serem estudadas por estarem intimamente ligadas com a bioatividade e, conseqüentemente, com o sucesso do uso de um biomaterial (LAUER et al., 2001; YANG et al., 2004; LIU et al., 2004; SUN et al., 2008; RAVELINGIEN et al., 2010)



Para alcançar os objetivos desse trabalho foi escolhida uma metodologia experimental, ou seja, foram produzidas as modificações da superfície do Ti e então realizados experimentos para a obtenção das informações necessárias para a caracterização e comparação dos resultados alcançados para cada condição. Aliada aos experimentos foi realizada uma pesquisa bibliográfica para fundamentar a discussão dos resultados.

Com respeito à sua estrutura esse trabalho foi dividido em sete capítulos. A seguir é apresentada a descrição dessa divisão:

No primeiro capítulo é exposta a introdução do tema, bem como o problema que motivou esse trabalho, o objetivo e a metodologia que foi empregada.

O segundo capítulo apresenta a revisão da bibliografia referente à bioatividade, ao titânio, aos tratamentos de superfície (oxidação anódica, tratamento alcalino e jateamento) e às técnicas de caracterização utilizadas (microscopia eletrônica de varredura, difração de Raios-X, indentação instrumentada e teste de riscamento).

O terceiro capítulo trata dos materiais e métodos empregados no desenvolvimento desse trabalho. São expostos os procedimentos e condições para produção das modificações na superfície do Ti. São apresentadas também as técnicas e parâmetros utilizados na caracterização dessas modificações.

No quarto capítulo são apresentados os resultados obtidos através da utilização das técnicas de caracterização. A discussão desses resultados foi feita comparando os dados obtidos das superfícies estudadas. São apresentadas as diferenças entre os tratamentos e, baseado nesses resultados e na literatura, são apresentadas quais características são importantes em cada tratamento para o sucesso clínico da aplicação do Ti na área biomédica.

O quinto capítulo é dedicado à exposição das considerações finais sobre o trabalho.

No sexto capítulo são apresentadas sugestões de trabalhos futuros que podem ser realizados para dar continuidade a esse estudo.

O sétimo capítulo apresenta as referências da bibliografia consultada para a elaboração dessa dissertação.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 BIOMATERIAIS, BIOCOMPATIBILIDADE E BIOATIVIDADE

A crescente utilização de biomateriais nas áreas médicas e odontológicas se deve aos avanços ocorridos na pesquisa em novos materiais e nas técnicas de processamento e caracterização nos últimos anos. Um biomaterial pode ser definido como aquele material empregado no corpo humano de forma a substituir, em parte ou de todo, tecidos ou órgãos. Este material pode ser de origem sintética ou natural (HELMUS e TWEDEN, 1995). No entanto, é necessário que ele apresente propriedades físicas, químicas e biológicas compatíveis com os tecidos estimulando uma resposta adequada do mesmo. Como exemplo dessas propriedades é possível citar, respectivamente, a resistência mecânica, a resistência à corrosão e a biocompatibilidade.

Uma definição de biocompatibilidade pode ser enunciada como: Aceitação de um implante artificial pelos tecidos circundantes e pelo corpo como um inteiro (KORKUSUZ e KORKUSUZ, 2004).

O titânio e suas ligas têm apresentado bons resultados em implantes em longo prazo, tanto em relação à resistência mecânica quanto à biocompatibilidade. Estes dois requisitos são fundamentais para a aplicação de um biomaterial (WANG; FENTON, 1996).

Outro conceito importante para o sucesso clínico da aplicação de um biomaterial é a bioatividade. De modo geral a bioatividade pode ser definida como a habilidade de um material de ser compatível e de interagir de modo benéfico com sistemas biológicos (KORKUSUZ e KORKUSUZ, 2004). Isso significa que um material bioativo é em primeiro lugar biocompatível, como no caso do titânio, e, além disso, apresenta um modo de interação ativo e benéfico com o meio biológico. No caso de implantes dentários e ortopédicos isso se reflete na rápida osseointegração do implante. Tratamentos superficiais podem ser realizados sobre o titânio para melhorar sua compatibilidade biológica tornando-o bioativo (LIU et al., 2004).

A osseointegração de implantes pode ser definida como "um contato direto entre osso vivo e implante, em nível observável com microscópico óptico" (ALBREKTSSON et al., 1981). No entanto, uma nova definição de osseointegração foi proposta em 1985: "Uma ligação estrutural e funcional entre tecido ósseo sadio e a superfície de um implante

"(BRANEMARK, 1985). O conceito de osseointegração de implantes foi desenvolvido com base em experiências clínicas odontológicas na década de 1970 (BRANEMARK et al., 1977).

As propriedades da superfície do implante são decisivas para determinar a quantidade e qualidade das células aderidas sobre o implante e, conseqüentemente, o crescimento do tecido ósseo, que levará ou não a osseointegração. Algumas propriedades da superfície importantes para determinar a adesão celular são a topografia da superfície, sua composição e reatividade química. (ROSALES-LEAL et al., 2010)

KOKUBO (1991) propôs que o requisito básico para um material se ligar a um osso vivo (osseointegração) é a formação de uma camada de apatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2$ ) em sua superfície quando implantada no corpo, e que essa formação da apatita *in vivo* pode ser reproduzida em uma solução simuladora do fluido corpóreo chamada de SBF (Simulated Body Fluid) com concentrações de íons aproximadamente iguais à do plasma sanguíneo. Isso significa que a bioatividade *in vivo* de um implante pode ser prevista pela formação da apatita na sua superfície quando imerso em SBF (KOKUBO e TAKADAMA, 2006). Atualmente também são utilizadas soluções SBF modificadas no estudo da bioatividade de materiais artificiais (MÜLLER e MÜLLER, 2006; RESENDE et. al., 2008). A tabela 2 mostra uma comparação entre a concentração de íons presentes na solução SBF (desenvolvida por Kokubo e colaboradores) e no plasma sanguíneo. A única diferença entre as concentrações dos íons no plasma sanguíneo e no SBF está na concentração do íon  $\text{HCO}_3^-$  (KOKUBO e TAKADAMA, 2006).

**Tabela 2 - Concentração iônica nominal do plasma sanguíneo humano e do SBF. Adaptado de KOKUBO e TAKADAMA 2006.**

Íon	Concentração ( $10^{-3}$ mol/L)	
	SBF	Plasma sanguíneo
$\text{Na}^+$	142,0	142,0
$\text{K}^+$	5,0	5,0
$\text{Mg}^{2+}$	1,5	1,5
$\text{Ca}^{2+}$	2,5	2,5
$\text{Cl}^-$	103	103
$\text{HCO}_3^-$	4,2	27,0
$\text{HPO}_4^{2-}$	1,0	1,0
$\text{SO}_4^{2-}$	0,5	0,5
pH	7,40	7,20 – 7,40

## 2.2 TITÂNIO

O titânio (Ti) é um metal de transição da família 4B e possui número atômico 22 e massa atômica 47,9. Sua densidade é de  $4,51 \text{ g/cm}^3$  e seu ponto de fusão é da ordem de  $1668^\circ\text{C}$ . O Ti possui duas fases cristalinas: a fase  $\alpha$  com arranjo hexagonal compacto e estável abaixo de  $882^\circ\text{C}$ , e a fase  $\beta$  com arranjo cúbico de corpo centrado, estável acima de  $882^\circ\text{C}$ . A fase  $\alpha$  é dita estável, deste modo quando aquecido acima de  $882^\circ\text{C}$  ocorre a transformação para fase  $\beta$ , resfriando o Ti abaixo de  $882^\circ\text{C}$ , o arranjo estrutural volta para a fase  $\alpha$  (JACKSON et al., 2007).

Vários minerais que contém o Ti estão presentes em abundância na crosta terrestre. O titânio é largamente utilizado em várias áreas, incluindo aeroespacial, automotiva, química e petroquímica, e as indústrias médica e odontológica (RACK e QAZ, 2006; SIBUM, 2003, WANG, 1996). A grande variedade de aplicações é resultado de suas propriedades, principalmente a resistência mecânica relativamente elevada (comparada com aços) combinada com baixa densidade e reforçada pela resistência à corrosão (NIINOMI, 2002). Entre os materiais metálicos, o titânio e suas ligas são considerados os materiais mais adequados em aplicações médicas, porque satisfazem as exigências de propriedades mecânicas melhores do que quaisquer outros materiais concorrentes, como aços inoxidáveis, ligas de Cromo Cobalto e outros metais como Nióbio e Tântalo (LONG e RACK, 1998; LÜTJERING e WILLIAMS, 2003).

O titânio pode ser considerado como sendo um material de utilização relativamente nova. Foi descoberto mais tarde que os outros metais comumente utilizados, como o ferro e o cobre, por exemplo, e sua aplicação comercial foi iniciada apenas a partir do final dos anos de 1940, principalmente como material estrutural. Seu uso como material de implante começou na década de 1960 (BANNON e MILD, 1983). Como implante o titânio é utilizado geralmente na substituição de tecidos duros, como no caso dos implantes dentários e alguns implantes para coluna vertebral, e na fixação de fraturas em diversas regiões do esqueleto humano.

O titânio metálico designado como comercialmente puro (Ti-cp) possui grau de pureza da ordem de 98 a 99,5%. A quantidade dessas impurezas determina os quatro graus de pureza do Ti-cp. As propriedades físicas do Ti podem variar conforme a quantidade de impurezas residuais dos processos de purificação tais como: O, C, Fe, N e H (NIINOMI, 1998).

A tabela 3 mostra as especificações de composição química e propriedades mecânicas para o titânio comercialmente puro (Ti-cp) para aplicações biomédicas. Essas especificações foram retiradas da norma ASTM F67:06 – *Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications*.

**Tabela 3 - Composição química e propriedades mecânicas para os quatro graus de Ti-cp. Adaptado da norma ASTM F67:06**

Composição % (massa/massa)				
Elemento	Grau 1	Grau 2	Grau 3	Grau 4
Nitrogênio, máx	0,03	0,03	0,05	0,05
Carbono, máx	0,08	0,08	0,08	0,08
Hidrogênio, máx	0,015	0,015	0,015	0,015
Ferro, máx	0,2	0,3	0,3	0,5
Oxigênio, máx	0,18	0,25	0,35	0,4
Titânio	Balanço	Balanço	Balanço	Balanço
Propriedades Mecânicas				
	Grau 1	Grau 2	Grau 3	Grau 4
Tensão Máxima (MPa)	240	345	450	550
Tensão Escoamento (MPa)	170	275	380	483
Alongamento %	24	20	18	15

No que se refere ao comportamento mecânico, o titânio para aplicação biomédica, deve apresentar um baixo módulo de elasticidade combinado com uma boa resistência mecânica e uma boa resistência à fadiga. O Ti-cp possui módulo de elasticidade com valores próximos a 105 GPa. Quando comparado com as ligas comumente utilizadas como biomateriais, tais como aço inoxidável 316 L (190 GPa) e ligas de Co-Cr (210-253 GPa), o baixo módulo de elasticidade do Ti-cp apresenta uma forma mais compatível com o comportamento elástico do osso humano (BRUNSKI, 2004).

A resistência à corrosão é uma das principais propriedades de um material metálico para a aplicação no ambiente do corpo humano. O desempenho do implante está diretamente relacionado à sua habilidade em permanecer íntegro em ambientes que contenham fluidos corporais agressivos. Em geral, esses fluidos consistem de uma série de ácidos e certa quantidade de NaCl. Em condições normais, seu pH é 7,0, porém, pode ser alterado devido à resposta do sistema imunológico, como no caso de uma infecção ou inflamação. No caso de um processo de corrosão, o componente do implante pode perder a sua integridade, levando a

um fracasso. Além disso, se ocorrer a liberação de produtos de corrosão, isso pode levar a reações biológicas indesejáveis. Certamente, isso irá depender da natureza química das reações na superfície do implante, tendo em vista o fato de que a corrosão é essencialmente um processo químico. O Ti apresenta uma excelente resistência à corrosão, que está diretamente relacionada com a formação de uma camada estável e protetora de óxido, essencialmente  $TiO_2$  (LÜTJERING e WILLIAMS, 2003; SUL et al., 2002). O Ti tem uma alta reatividade química e é facilmente oxidado, dando origem a uma camada de óxido aderente e muito fina em sua superfície. Esta camada de óxido passivante resulta em uma proteção contra corrosão, desde que tal camada seja mantida. Na verdade, a formação de filmes passivantes não significa que não ocorrerão processos de corrosão. Isso significa que a taxa de corrosão será significativamente reduzida (LÜTJERING e WILLIAMS, 2003).

### 2.3 OXIDAÇÃO ANÓDICA

Os métodos empregados no crescimento de  $TiO_2$  sobre o substrato de titânio são os mais diversos, por exemplo, oxidação térmica, oxidação anódica, processo sol-gel, aspersão térmica (PVD – *Physical Vapor Deposition*), deposição química de vapor (CVD – *Chemical Vapor Deposition*), etc (LIU et. al. 2004). Embora o uso do  $TiO_2$  esteja bastante difundido e empregado industrialmente em implantes odontológicos e ortopédicos, seu processo de nucleação e crescimento através da oxidação anódica merece maior atenção.

A anodização ou oxidação anódica é um método eletroquímico de modificação de superfície que tem sido utilizado com sucesso como um tratamento de superfície para implantes ortopédicos (BRUNETTE et al., 2001; SUL et al., 2001; LIU et al., 2004).

A oxidação anódica é geralmente realizada em uma célula eletroquímica, que geralmente tem uma configuração de dois eletrodos (ânodo de titânio, cátodo de platina ou titânio). Quando uma corrente ou tensão constante é aplicada entre o anodo e o catodo, as reações de oxidação e redução, em combinação com a difusão de íons orientada pelo campo elétrico que é estabelecido, resultam na formação de uma camada de óxido na superfície do ânodo. As principais reações químicas que ocorrem durante a anodização de titânio estão listadas abaixo (Equações (1) a (4), adaptado de (BRUNETTE et al., 2001)).





A figura 1 mostra um esquema simplificado de uma célula eletroquímica utilizada para a oxidação anódica.

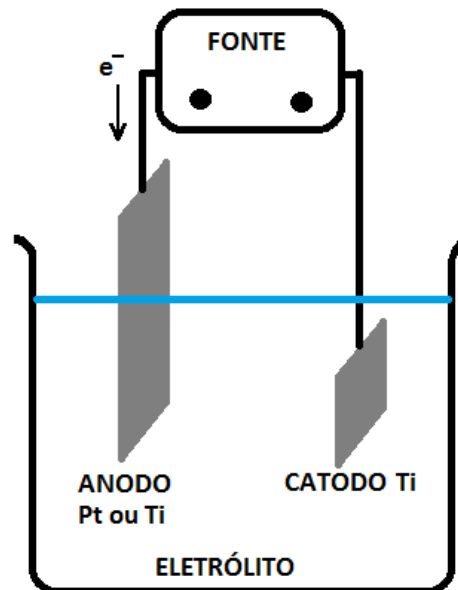


Figura 1 - Esquema simplificado de uma célula eletrolítica.

Como os óxidos de titânio têm uma maior resistividade que o eletrólito e o substrato metálico, a tensão aplicada irá cair sobre o filme de óxido no ânodo. Enquanto o campo elétrico é forte o suficiente para conduzir os íons através do óxido, o filme de óxido continuará crescendo. Isso explica por que a espessura do óxido final,  $d$ , é quase linearmente dependente da voltagem aplicada,  $V$ ,

$$d \approx cV \quad (5)$$

onde  $c$  é, geralmente, uma constante dentro do intervalo de 1,5 a 3,0 nm/V (BRUNETTE et al., 2001).

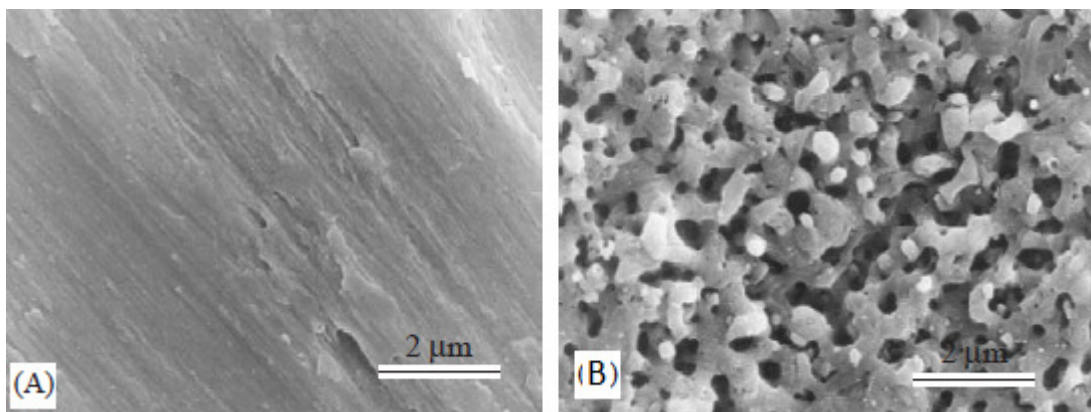
As propriedades da camada de óxido resultante (como a espessura, rugosidade, morfologia e a composição química) após a oxidação anódica variam conforme uma vasta gama de diferentes parâmetros do processo, tais como: diferença de potencial aplicada, corrente, composição do eletrólito, pH e temperatura (SUL et al., 2001). Diferentes soluções

são utilizadas como eletrólito no processo de oxidação anódica. São geralmente utilizadas soluções de ácidos, sais neutros e bases.

SUL et al. (2001) estudaram a formação de filmes anódicos de óxido titânio utilizando diversos eletrólitos ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Um dos resultados importantes descritos neste trabalho é que o comportamento eletroquímico de crescimento de óxido é muito dependente dos parâmetros eletroquímicos bem como os eletrólitos empregados. Em uma avaliação, sem levar em consideração o tipo do eletrólito, é possível listar, em ordem de relevância para o processo de oxidação, os seguintes parâmetros: densidade da corrente, concentração do eletrólito, temperatura do eletrólito e a velocidade de agitação do eletrólito durante a anodização.

A oxidação anódica pode ser efetuada de dois modos: mantendo a densidade de corrente constante, modo galvanostático, ou mantendo o potencial constante, modo potencioestático (LIU et al., 2004). Se a tensão aplicada exceder o limite de ruptura dielétrica do óxido, este passará a se comportar como um condutor, ocorrendo centelhamento na superfície do óxido. Esse fenômeno contribui para a formação de um filme com morfologia porosa (SUL et al., 2001). Além disso, acima de certa espessura, que depende dos vários parâmetros eletroquímicos utilizados na oxidação, a estrutura do filme é alterada de amorfa para a cristalina (anatásio e/ou rutilo) (CAI et al., 2005). Esta transformação cristalina está intimamente relacionada com a ruptura dielétrica do filme durante a anodização (SUL et al., 2001). Foi relatado por CHOI et. al. (2004) que diferenças de potencial acima de 80V e 100V, para eletrólitos de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  e  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , levaram a ruptura dielétrica dos filmes produzidos. Para diferenças de potencial abaixo do limite da ruptura, os filmes eram relativamente finos com morfologia geralmente não porosa. Basicamente, o crescimento de filmes anódicos é determinado por um equilíbrio entre a taxa de formação do óxido e pela natureza do eletrólito (SUL et al., 2001). A figura 2 mostra a morfologia da superfície antes e após a oxidação anódica com eletrólito de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1mol/L a 180 V por um minuto (adaptado de YANG et al., 2004).





**Figura 2 - Morfologia da superfície antes (A) e após (B) a oxidação anódica com eletrólito de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1mol/L a 180 V por um minuto (adaptado de YANG et. al. 2004)**

SUN et al. (2008) estudaram a morfologia, composição química e a bioatividade de titânio poroso submetido à oxidação anódica utilizando como eletrólitos soluções aquosas de NaOH com concentrações de 0,1 e 0,2 mol/L. Uma fina camada de óxido com tamanhos de poros de 20-60 nm foi formada com a utilização dos dois eletrólitos. Os filmes obtidos apresentaram uma camada de  $\text{TiO}_2$  amorfo, uma camada intermediária onde coexistiram  $\text{TiO}_2$  amorfo e rutilo, e uma camada inferior de  $\text{Ti}_2\text{O}_3$ . A avaliação *in vitro* da bioatividade mostrou que ambos os filmes possuem alta capacidade de formação de apatita. Filmes de óxido de titânio obtidos por oxidação anódica com outros eletrólitos também podem apresentar estrutura cristalina com a fase do anatásio (WEI et al., 2008; SONG et al., 2009).

Os íons contidos no eletrólito geralmente estão presentes na camada de óxido depositada. A concentração desses elementos diminui da camada externa para o substrato (LIU et al. 2004). Sódio foi encontrado incorporado na camada de óxido de titânio após a anodização com eletrólitos de  $(\text{NaPO}_3)_6$  e NaOH (WEI et al., 2008).

Das três fases cristalinas do óxido de titânio, o rutilo é a única estável, enquanto as fases do anatásio e da broquita são metaestáveis e são transformadas para o rutilo irreversivelmente por aquecimento. A transformação de anatásio para rutilo ocorre entre 400 e 600 °C dependendo do grau de impurezas, desvios na estequiometria e quantidade de material (MIYAYAMA et al., 1991).

YANG et al. (2004) estudaram o preparo de superfícies bioativas sobre Ti-cp através da oxidação anódica seguida de tratamento térmico. Com base nesse trabalho, é possível afirmar que a oxidação anódica com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  é uma forma efetiva de promover a bioatividade do Ti, pois verificaram que após 3 e 6 dias de imersão em SBF a temperatura de 37° toda a

superfície oxidada estava coberta com uma camada de apatita. Outro resultado interessante foi verificar que amostras oxidadas e submetidas posteriormente ao tratamento térmico, tiveram sua superfície recoberta com apatita enquanto que as mesmas amostras apenas oxidadas não mostraram a formação da apatita, quando imersa em SBF nas mesmas condições. Eles atribuíram estes resultados ao fato que, após o tratamento térmico, parte da fase anatásio se transformou em rutilo. Tem-se então, que a quantidade de rutilo ou anatásio é importante para determinar a bioatividade da superfície.

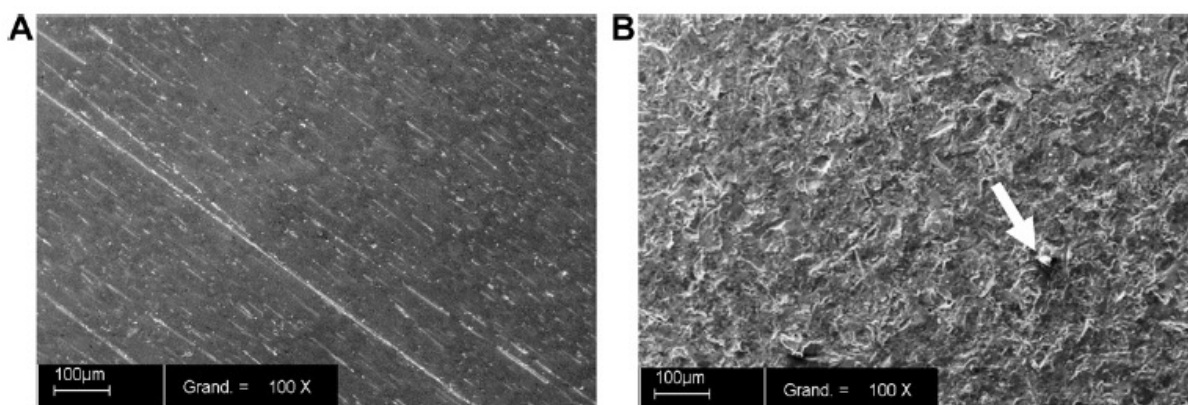
A associação da bioatividade dos filmes obtidos com as propriedades mecânicas do substrato de Ti são interessantes para aplicação como biomaterial que sofrerá esforço mecânico, entretanto poucos são os trabalhos publicados nessa área (SANTOS Jr. et al., 2007; de SOUZA, 2010; SOARES et al., 2008).

## 2.4 JATEAMENTO

A rápida osseointegração de implantes dentários é um fator importante para seu sucesso clínico (DAVIES, 1998; BERGLUNDH et al., 2003). A fixação do implante depende de vários fatores sendo um deles a topografia da superfície (ALBERKTSSON e WENNERBERG, 2004; ESPOSITO et al., 2005; PULEO et al., 2006). Essas propriedades da superfície do implante são cruciais durante a fase de regeneração do osso. Depois de implantado, o metal fica em contato com os fluidos corpóreos e interage com vários tipos de proteínas e células. O grande desafio de se confeccionar a superfície dos implantes é para atrair, acima de tudo, células osteoblastos que produzem a matriz extracelular do osso (GUEHENNEC et al., 2008). A adesão, crescimento e diferenciação de osteoblastos estão ligados com a energia da superfície e com rugosidade (LAUER et al., 2001; MUSTAFA et al., 2001). Muitas superfícies de implantes dentários são moderadamente rugosas. ( $R_a = 1,0\text{--}2,0\text{ }\mu\text{m}$ ) (ALBERKTSSON e WENNERBERG, 2004). Superfícies rugosas ajudam na adesão de células osteogênicas e na estabilidade mecânica dos implantes no osso hospedeiro (LAUER et al., 2001; MUSTAFA et al., 2001; ELLINGSEN et al., 2004). Superfícies jateadas com rugosidade média ( $R_a$ ) de  $1,5\text{ }\mu\text{m}$  têm resultado numa resposta do tecido ósseo significativamente maior que em superfícies polidas ou mais rugosas (WENNERBERG et al., 1998).

O aumento da rugosidade da superfície do titânio pode ser realizado utilizando a técnica do jateamento. Esta consiste em lançar, em alta velocidade, material cerâmico com dureza elevada contra a superfície do implante. As partículas de cerâmica são projetadas através de um bocal em alta velocidade por meio de ar comprimido. Dependendo do tamanho das partículas cerâmicas, rugosidades superficiais diferentes podem ser produzidas sobre os implantes de titânio. O material de jateamento deve ser quimicamente estável, biocompatível e não deve prejudicar a osseointegração dos implantes. (GUEHENNEC et al., 2007).

Muitos trabalhos têm sido desenvolvidos com o objetivo de criar superfícies rugosas em implantes de Titânio (Ti) para promover melhor osseointegração (GUEHENNEC et al., 2007; PAZOS et al. 2010; MULTIGNER et al. 2009; ROSALES-LEAL et al. 2010). Estas superfícies rugosas são usualmente obtidas por jateamento com alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) e óxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) seguido de ataque ácido. A figura 3 amostra a morfologia da superfície do Ti antes e após o jateamento realizado com partículas de alumina (adaptado de GUEHENNEC et al., 2008). A seta na figura 3b indica a presença de uma partícula de alumina presa a superfície do Ti.



**Figura 3 - Morfologia da superfície do Ti antes (A) e após (B) o jateamento realizado com alumina (adaptado de GUEHENNEC et. al., 2008)**

A alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) é frequentemente utilizada como material de jateamento e produz rugosidade superficial variando de acordo com sua granulometria. No entanto, o material de jateamento é frequentemente incorporado na superfície do implante e o resíduo permanece mesmo após a limpeza ultra-sônica, aplicação de processos de passivação com ácidos e esterilização. A alumina é insolúvel em ácido e, portanto, difícil de remover da superfície de titânio (GUEHENNEC et al., 2007). Entretanto, um procedimento comum para remover a

alumina é a utilização de ataque ácido, que tem por objetivo dissolver pequenas porções da superfície do Ti removendo a alumina. Além disso, acredita-se que o ataque ácido produza uma topografia em escala nanométrica favorável a adsorção de proteínas e adesão de células ósseas (BUSER et al., 2004; GERMANIER et al., 2006).

Em alguns casos, as partículas de alumina são liberadas para os tecidos circundantes após a aplicação do implante jateado interferindo com a osseointegração. Além disso, o acúmulo de resíduos do jateamento do implante pode levar a uma heterogeneidade química da superfície podendo diminuir a excelente resistência à corrosão do titânio em uma resposta fisiológica ambiente (APARICIO et al., 2003).

GUEHENNEC et al. (2008) mostraram, estudando crescimento de células *in vitro* sobre superfícies de Ti-cp que foram jateadas com alumina, que é possível obter a bioatividade com esse tipo de modificação superficial.

LI et al. (2010) estudaram o efeito do ataque ácido, utilizando ácido fluorídrico, sobre a osseointegração e ancoragem mecânica de implantes de titânio submetidos à jateamento. Para isso amostras divididas em dois grupos (jateadas e jateadas + ataque ácido) foram implantadas em ratos por doze semanas. Segundo os autores, após o ataque ácido houve um aumento na rugosidade da superfície em escala nanométrica. O ataque ácido após o jateamento melhorou a osseointegração do Ti jateado bem como sua ancoragem mecânica.

O processo de jateamento, além de promover modificações na habilidade de osseointegração dos implantes, causa mudanças nas propriedades mecânicas da superfície do titânio. Os tratamentos envolvendo jateamento podem introduzir tensões residuais compressivas e encruamento na superfície, e, conseqüentemente, também afetar a resistência à fadiga do material (JIANG et al., 2006; KOBAYASHI et al., 1998).

## 2.5 TRATAMENTO ALCALINO

Para aplicação do Ti na área biomédica é importante que haja um crescimento de uma camada de apatita semelhante a do osso sobre o implante para fazer a osseointegração. Recentemente tem crescido o interesse pela formação de camadas bioativas diretamente na superfície do titânio que induzem o crescimento de hidroxiapatita no ambiente corpóreo e em

soluções simuladoras (simulated body fluid - SBF). Titânio metálico forma camada de hidroxiapatita em SBF quando tratado previamente com solução aquosa de NaOH (tratamento alcalino) para formar camada de titanato de sódio hidrogel em sua superfície (KOKUBO et al., 1996; KIM et al., 1997).

O tratamento alcalino seguido de tratamento térmico foi proposto inicialmente por KIM et al. (1996) para melhorar a biocompatibilidade do Ti com o objetivo de torná-lo bioativo. Nesse tratamento amostras de Ti são imersas em uma solução aquosa de NaOH ou KOH com concentrações de 5 a 10 mols/L a 60°C por 24 horas. Após isso o material é submetido a tratamento térmico com temperaturas entre 600 e 800°C por 1 hora (KIM et al., 1996; HENCH e ANDERSSSEN, 1993; LEGEROS e LEGEROS, 1993; LEE et al., 2002; SZESZ et al., 2008). Durante o tratamento alcalino, a camada natural de óxido de titânio é dissolvida na solução alcalina pela ação dos grupos hidroxila. Há então a formação de uma camada superficial porosa sobre o titânio constituída por um filme amorfo de gel de titanato de sódio (KIM et al., 1997; TAKADAMA et al., 2001; LIU et al., 2004). As principais reações químicas que ocorrem durante o tratamento alcalino estão listadas a seguir (adaptadas de LIU et al., 2004):



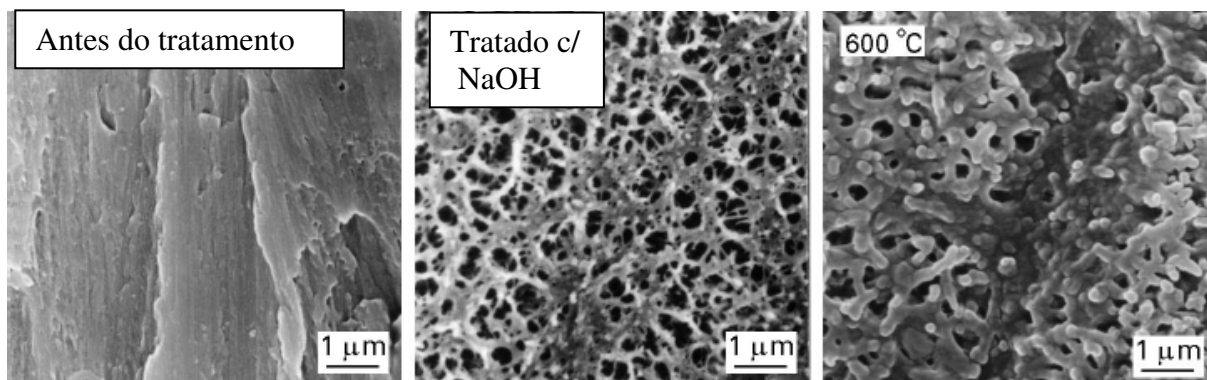
Simultaneamente à dissolução da camada natural de óxido expressa na equação acima, ocorre a hidratação do titânio:



Um posterior ataque de hidroxila sobre o óxido de titânio hidratado acumula cargas negativas na superfície como descrito na equação abaixo:



Os íons negativos  $HTiO_3^-$  combinam-se com os íons  $Na^+$  da solução aquosa para formar a camada de titanato de sódio hidrogel ( $Na_2Ti_5O_{11}$ ) (LIU et al., 2004). A figura 4 mostra a morfologia da superfície do Ti antes e após o tratamento alcalino e com tratamento alcalino seguido de tratamento térmico (adaptado de KIM et al., 1997).



**Figura 4 - Morfologia da superfície do Ti antes (a) e após o tratamento alcalino (a) e tratamento alcalino seguido de tratamento térmico (c) (adaptado de KIM et. al. 1997)**

No entanto, o filme de gel de titanato de sódio formado durante o tratamento alcalino, é frágil podendo se desprender do substrato (KIM et al., 1997). O tratamento térmico tem como objetivo estabilizar a camada de gel melhorando suas propriedades mecânicas e sua adesão ao substrato de Ti (KIM et al., 1997; LIU et al., 2004; SZESZ et al., 2008). Após tratamento térmico a temperatura de 600°C a camada de gel é desidratada e estabilizada como titanato de sódio essencialmente amorfo. Entretanto, uma pequena parcela do titanato de sódio é cristalizada ocorrendo também uma pequena oxidação do titânio apresentando a fase cristalina do rutilo (KIM et al., 1997; LIU et al. 2004).

Diversos trabalhos têm indicado que o tratamento alcalino, realizado com a imersão do Ti em solução de NaOH com concentração 5 mol/L por 24 horas, com posterior tratamento térmico a 600 °C, por uma hora, resulta em um revestimento com uma melhor combinação de adesão do filme ao substrato e bioatividade (KIM et al., 1997; LIU et al., 2004). Testes *in vivo* realizados por NISHIGUCHI et al. (1999) demonstraram que o Ti submetido a tratamento alcalino e posterior tratamento térmico se liga diretamente ao osso quando implantado (osseointegração).

## 2.6 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 2.6.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A utilização de técnicas de microscopia tem como objetivo geral tornar visível ao olho humano estruturas que de outra forma não seriam vistas. Uma das primeiras ferramentas que possibilitaram essas observações foi o microscópio óptico que utiliza luz visível para a obtenção de imagens. Entretanto, o aumento máximo conseguido está limitado em 2000 vezes devido a efeitos de difração relacionados com o comprimento de onda da radiação utilizada. Outra limitação da microscopia óptica é a pequena profundidade de campo, impossibilitando a obtenção de imagens nítidas de superfícies com relevo (DEDAVID et al., 2007). A utilização de radiação com comprimento de onda menor possibilita a construção de microscópios com maior resolução.

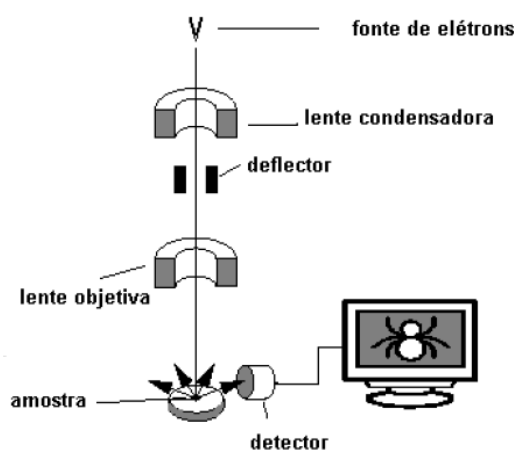
De Broglie, em 1925, mostrou o dualismo onda-partícula e que o comprimento de onda de um elétron é função de seu momento (DE BROGLIE, 1925). Uma partícula carregada, como um elétron, por exemplo, pode ser acelerada por meio de um campo elétrico. Assim, sob uma diferença de potencial suficientemente grande, por exemplo, 50 kV, elétrons de comprimento de onda da ordem de  $0,005\text{\AA}$  podem ser obtidos e utilizados como uma fonte de iluminação para um microscópio. Além disto, devido às suas cargas, os elétrons podem ser focalizados por campos eletrostáticos ou eletromagnéticos e, então, são capazes de formar imagens. Eles possuem, portanto, as características essenciais necessárias a um microscópio de alta resolução (DEDAVID et al., 2007).

Um microscópio eletrônico de varredura utiliza um feixe de elétrons, ao invés de fótons, contornado as limitações apresentadas pela microscopia óptica e possibilitando a obtenção de imagens com grande resolução e profundidade de campo.

O funcionamento de um microscópio eletrônico de varredura está baseado na utilização de um feixe de elétrons de pequeno diâmetro para explorar a superfície de uma amostra, ponto a ponto, por linhas sucessivas e transmitir o sinal do detector a uma tela. Através um sistema de bobinas de deflexão, o feixe pode ser guiado de modo a varrer a superfície da amostra segundo uma malha retangular. O sinal de imagem resulta da interação

do feixe incidente com a superfície da amostra. O sinal recolhido pelo detector é utilizado para modular o brilho do monitor, permitindo a observação. A maioria dos instrumentos usa como fonte de elétrons um filamento de tungstênio (W) aquecido, operando numa faixa de tensões de 1 a 50 kV. O feixe é acelerado pela alta tensão criada entre o filamento e o ânodo. Ele é, em seguida, focalizado sobre a amostra por uma série de três lentes eletromagnéticas com um *spot* menor que 4 nm. O feixe interagindo com a amostra produz elétrons e fótons que podem ser coletadas por detectores adequados e convertidas em um sinal de vídeo (DEDAVID et al., 2007).

A figura 5 mostra o esquema básico de um microscópio eletrônico de varredura.



**Figura 5 - Esquema simplificado dos componentes de um microscópio eletrônico de varredura. Adaptado de DEDAVID, et. al., 2007.**

Os elétrons do feixe incidente que varre a superfície da amostra são denominados elétrons primários. Entre os elétrons e fótons resultantes da interação do feixe com a amostra encontramos elétrons secundários, elétrons retro espalhados, elétrons Auger e Raios-X. As imagens de MEV são obtidas através da detecção dos elétrons secundários e retro espalhados. Os elétrons Auger e os Raios-X são utilizados na análise elementar.

Elétrons secundários são elétrons que são ejetados de átomos da amostra devido a interações inelásticas dos elétrons do feixe primário com elétrons pouco energéticos da banda de condução nos metais ou de valência nos semicondutores e isolantes. Por definição os elétrons que são emitidos da amostra com energia inferior a 50 eV são chamados de elétrons secundários (MALISKA, 2003). O sinal gerado pelos elétrons secundários é utilizado para formar imagens com alta resolução.

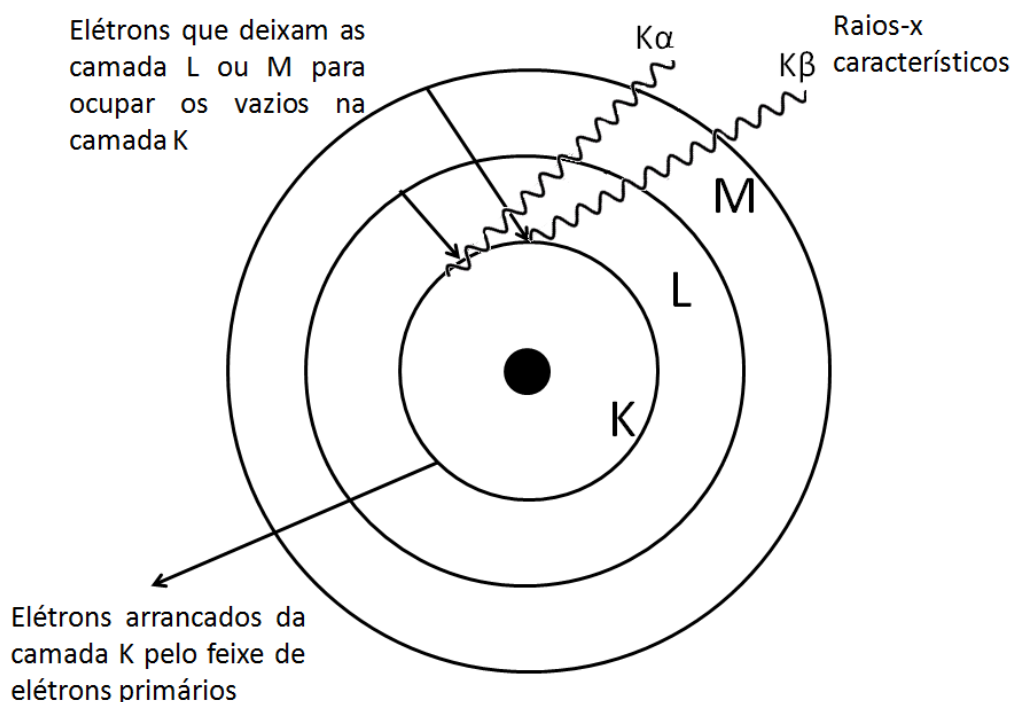


Os elétrons retro espalhados, por definição, possuem energia que varia entre 50 eV até o valor da energia do elétron primário. Os elétrons retro espalhados, com energia próxima à dos elétrons primários, são aqueles que sofreram espalhamento elástico, e são estes que formam a maior parte do sinal proveniente dos elétrons retro espalhados. A imagem gerada por esses elétrons fornece diferentes informações em relação ao contraste que apresentam: além de uma imagem topográfica (contraste em função do relevo) obtém-se também uma imagem de composição (contraste em função do número atômico dos elementos presentes na amostra) (DEDAVID et al., 2007).

Os elétrons Auger possuem energia máxima de cerca de 2 keV e são resultado da ionização dos átomos da superfície do material analisado devido a interação com o feixe de elétrons primários. Os elétrons primários transferem energia para o átomo, o qual por sua vez, libera um elétron Auger (com energia característica do material) para perder o excesso de energia.

Outro modo do átomo preencher um vazio em sua eletrosfera devido a uma ionização causada pelos elétrons primários é a captura de um elétron de uma camada de maior energia. Este elétron salta para uma camada de menor energia e a diferença na energia é emitida na forma de um quantum de Raios-X. Como a energia de um átomo é quantizada, e como as transições permitidas de uma camada para outra são estabelecidas pelas leis da mecânica quântica, a energia dos Raios-X é característica de cada átomo (MALISKA, 2003). As transições de maior significância que ocorrem nessas circunstâncias são as chamadas  $K\alpha$  e  $K\beta$ , e que acontecem quando elétrons da camada L e/ou M, respectivamente, ocupam vazios na camada K. A energia dos Raios-X emitidos nessas transições pode ser medida e dão origem ao espectro característico de Raios-X. A figura 6 traz um esquema simplificado da emissão de Raios-X característicos.

A interação dos elétrons primários com o material dá origem também a um segundo tipo de espectro, chamado de espectro contínuo, e que é registrado juntamente com os Raios-X característicos. O espectro contínuo é devido às colisões entre elétrons primários e átomos da superfície da amostra, que resulta na desaceleração dos elétrons e, conseqüentemente, na emissão de Raios-X. As emissões decorrentes desse fenômeno acontecem a partir de um comprimento de onda mínimo, chamado de comprimento de onda de corte  $\lambda_{\text{corte}}$ . O  $\lambda_{\text{corte}}$  corresponde a emissão de Raios-X quando o elétron é totalmente desacelerado. Deste modo, o valor de  $\lambda_{\text{corte}}$  depende somente do potencial de aceleração dos elétrons primários.



**Figura 6 - Esquema ilustrativo da emissão de Raios-X característicos.**

Os Raios-X emitidos da amostra, devido ao bombardeio de elétrons do feixe, podem ser detectados por um espectrômetro e utilizados para fazer uma análise dos elementos presentes na amostra. Os Raios-X de interesse para a identificação de elementos químicos são aqueles que compõem o espectro característico. Dois tipos de detectores que captam Raios-X característicos podem ser utilizados: por dispersão de energia (EDS – *Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy*) ou por dispersão em comprimento de onda (WDS – *Wave-Dispersive X-ray Spectroscopy*), sendo o EDS, o mais utilizado.

### 2.6.2. Difração de Raios-X

Em 1912 M. Laue sugeriu a W. Friedrich e P. Knipping que um cristal fosse irradiado por um feixe de Raios-X para verificar se a interação entre este feixe e o arranjo atômico interno do cristal pode levar a efeitos de difração e interferência. Esse experimento era destinado principalmente para provar o caráter ondulatório dos Raios-X descoberto por W.C. Röntgen, 17 anos antes. O experimento foi um sucesso, e em 1914, M. Laue recebeu o Prêmio

Nobel de Física pela descoberta da difração de Raios-X por cristais. Em 1916, este fenômeno foi usado pela primeira vez para estudar a estrutura de amostras policristalinas. Ao longo do século 20, a difração de Raios-X foi amplamente utilizada no estudo e caracterização de materiais (GUINEBRETIERE, 2007).

Os Raios-X, ao incidirem sobre um material, podem ser espalhados elasticamente, sem perda de energia pelos elétrons dos átomos que compõe a estrutura desse material. O fóton de Raios-X, após colidir com um elétron, muda sua trajetória mantendo, porém, a mesma fase e o comprimento de onda do fóton incidente. De acordo com a óptica física, pode-se dizer que a onda eletromagnética é instantaneamente absorvida pelo elétron e reemitida; assim, cada elétron atua como um centro de emissão de Raios-X. Se os átomos que geram este espalhamento estiverem arranjados de maneira ordenada, como em uma estrutura cristalina, apresentando entre eles distâncias próximas ao do comprimento de onda da radiação incidente, os Raios-X espalhados sofrem interferências construtivas e destrutivas dando origem a um padrão de difração (KANH, 2003). A análise da figura de difração, ou seja, a análise da distribuição espacial da intensidade difratada torna possível caracterizar a estrutura do material que está sendo estudada (GUINEBRETIERE, 2007).

Considerando-se dois ou mais planos de uma estrutura cristalina, as condições para que ocorra a difração de Raios-X vão depender da diferença de caminho percorrida pelos Raios-X e o comprimento da onda da radiação incidente. Esta condição é expressa pela Lei de Bragg, que pode ser expressa como

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (11)$$

onde  $\lambda$  corresponde ao comprimento de onda da radiação incidente,  $n$  a um número inteiro (ordem de difração),  $d$  à distância interplanar para o conjunto de planos  $hkl$  (índice de Miller) da estrutura cristalina e  $\theta$ , ao ângulo de incidência dos Raios-X (medido entre o feixe incidente e os planos cristalinos), (KAHN, 2003). A figura 7 ilustra os planos atômicos de um material, os Raios-X incidentes e difratados e a distância interplanar  $d$  e o ângulo  $\theta$ . A intensidade difratada, dentre outros fatores, é dependente do número de elétrons no átomo. Os átomos são distribuídos no espaço, de tal forma que os vários planos de uma estrutura cristalina possuem diferentes densidades de átomos ou elétrons, fazendo com que as intensidades difratadas sejam por consequência, distintas para os diversos planos cristalinos. Deste modo, é possível construir um difratograma, que relaciona os máximos de difração e suas posições angulares, de forma característica a cada elemento ou composto. Assim, padrões de difração de Raios-X podem ser medidos para inúmeros materiais. A identificação

das fases cristalinas de um dado material pode ser realizada pela comparação de um difratograma com um padrão de difração previamente medido.

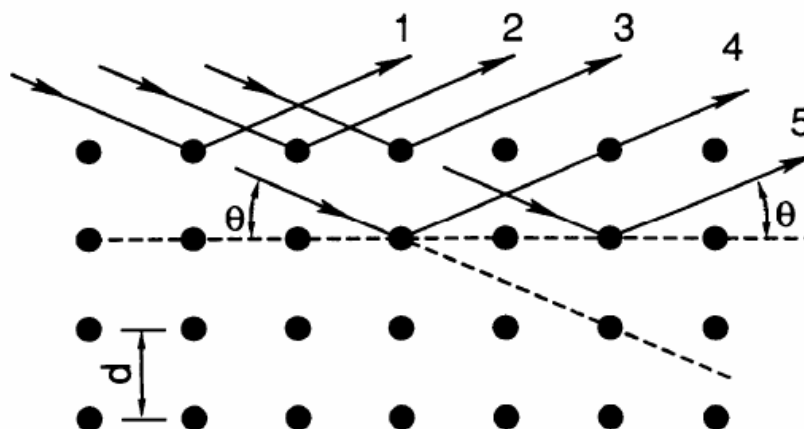


Figura 7 - Esquema ilustrativo da difração de Raios-X (KAHN, 2003).

Uma fonte de referência para a identificação de fases cristalinas são os padrões de difração JCPDS compilados pelo *International Centre for Diffraction Data* (JCPDS, 1995).

### 2.6.3. Indentação Instrumentada

Nesta seção serão expostos os conceitos relevantes para o estudo de propriedades mecânicas de superfícies através da técnica da indentação instrumentada. Primeiramente serão expostos alguns conceitos fundamentais sobre propriedades mecânicas dos materiais, como módulo de elasticidade e dureza. Posteriormente será exposta uma descrição da técnica da indentação instrumentada e da obtenção dessas propriedades.

#### 2.6.3.1 Módulo de Elasticidade

Muitos materiais, quando utilizados em suas aplicações específicas, estão sujeitos a forças ou carregamentos. Como um exemplo disso é possível citar o titânio empregado na fabricação de uma haste intramedular ou de um parafuso para síntese óssea. Em tais situações,

é necessário conhecer as características do material, para que seja possível construir o dispositivo de interesse para que este não se deforme excessivamente quando solicitado mecanicamente e venha a fraturar-se. O comportamento mecânico de um material reflete a relação entre a sua deformação ante a aplicação de carga ou força.

Para muitos materiais, o método geralmente utilizado para obtenção de propriedades mecânicas é o ensaio de tração. Neste teste um corpo de prova de dimensões padronizadas é submetido a um esforço de tração de modo a obter uma deformação a uma taxa constante. Durante o teste são adquiridos dados de carga, utilizando uma célula de carga, e deformação utilizando um extensômetro ou o deslocamento do travessão da máquina de ensaios. A deformação se concentra na região de menor diâmetro do corpo de prova. O teste é realizado até que o corpo de prova frature (CALLISTER, 2001). A figura 8 mostra um esquema simplificado de um corpo de prova de tração e de uma máquina universal de ensaios (adaptado de CALLISTER, 2001). Na figura 8b é ilustrado um corpo de prova cilíndrico, no entanto, corpos de prova retangulares também podem ser confeccionados para ensaio de tração.

Os valores de carga e deformação obtidos durante o teste dependem do tamanho do corpo de prova. Para minimizar a influência das dimensões dos corpos de prova, a carga e a deformação são relacionadas com a tensão nominal e com a deformação nominal. A tensão nominal é definida como:

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (12)$$

onde  $F$  é a força em um dado instante do teste e  $A_0$  é a área da seção transversal original da amostra. A unidade no Sistema Internacional para a tensão nominal é o Pascal (Pa). A deformação nominal é definida como:

$$\varepsilon = \frac{l_1 - l_0}{l_0} \quad (13)$$

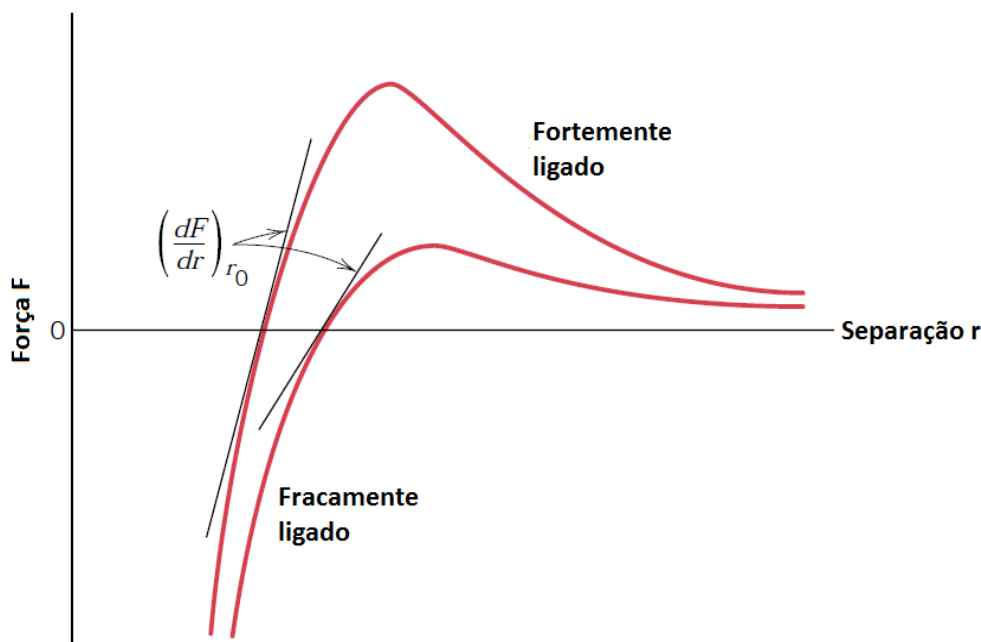
onde  $l_0$  é o comprimento inicial do corpo de prova e  $l_1$  é o comprimento em um instante de tempo posterior durante o teste. A deformação nominal é uma quantidade adimensional.

O grau de deformação imposto a um material irá depender da magnitude da tensão aplicada sobre ele. Para a maioria dos metais, para pequenas deformações, a relação entre tensão aplicada e deformação é linear, ou seja,

$$\sigma = E\varepsilon \quad (14)$$

A constante de proporcionalidade entre a tensão  $\sigma$  e a deformação  $\varepsilon$  é conhecida como módulo de elasticidade  $E$  do material. A unidade para o módulo de elasticidade no Sistema Internacional é o Pascal (Pa). Deformações que ocorrem conforme a relação linear de tensão e deformação são classificadas como deformações elásticas. A principal característica observada neste caso é que a deformação elástica não é permanente, ou seja, após a retirada da carga sobre o material este volta ao seu formato original. Durante o ensaio de tração, conforme a tensão aumenta, a relação entre tensão e deformação deixa de ser linear. Neste caso ocorrem deformações permanentes (plásticas) no material.

O módulo de elasticidade pode ser relacionado com interações que ocorrem em escala atômica ou molecular. A deformação elástica macroscópica se manifesta como pequenas mudanças no espaçamento interplanar e o alongamento das ligações inter atômicas. Como consequência, a magnitude do módulo de elasticidade é uma medida da resistência a separação dos átomos ou moléculas adjacentes, ou seja, da força de ligação inter atômica. . A figura 8 mostra o gráfico da força em função da separação interatômica  $r$ , para o caso de átomos fracamente e fortemente ligados. A tangente da curva na distância de equilíbrio  $r_0$  é proporcional ao módulo de elasticidade (CALLISTER, 2001).



**Figura 8 - Gráfico da força versus separação interatômica para átomos fracamente e fortemente ligados. (Adaptado de CALLISTER, 2001)**

Assim, o módulo de elasticidade depende da estrutura cristalina, composição química e do tipo de ligação entre os elementos que compõe o material. Mudanças nesses fatores

impostas por conformações mecânicas, tratamentos térmicos e químicos irão causar alterações no módulo de elasticidade (CALLISTER, 2001; MAEX et al., 2003).

Outros métodos além dos ensaios de tração podem ser utilizados para determinar o módulo de elasticidade de um material. Dentre estes é possível citar os ensaios de compressão e de penetração.

#### 2.6.3.2 Dureza

As propriedades mecânicas da superfície de materiais sólidos e de filmes finos influenciam o desempenho do material como um todo, sendo importante o seu conhecimento e dimensionamento. Por exemplo, o acabamento superficial do material é crucial para a nucleação de trincas que podem levar a fratura por fadiga (PAZOS et al., 2010). Muitas das propriedades mecânicas da superfície de um material podem ser obtidas utilizando durômetros especializados. Como exemplo dessas propriedades é possível citar: dureza, módulo de elasticidade, resistência ao riscamento, a adesão de filme ao substrato, tensões residuais, tenacidade à fratura e fadiga (BHUSHAN, 1999). Medidas da dureza tem sido utilizadas há décadas como uma avaliação primária das propriedades mecânicas dos materiais (TABOR, 1951).

Existem várias técnicas para a determinação da dureza de um material. Contudo, um ponto comum a todas elas é a utilização de um penetrador para aplicar uma força contra a superfície do material e então medir a deformação resultante. Várias geometrias de penetradores podem ser utilizadas, como por exemplo, esférica, cônica e piramidal. A dureza pode ser entendida como a resistência à uma deformação local. Por exemplo, para materiais que sofrem deformação plástica, um penetrador é pressionado contra a superfície, e a partir da medida do tamanho da impressão permanente formada por uma dada carga, é determinada a dureza. Com materiais elásticos (que não passam por deformação plástica), um penetrador é pressionado sobre o material e a profundidade alcançada durante a aplicação da carga é medida. Com materiais frágeis (que não passam por deformação plástica), a dureza é medida riscando-os com um material mais duro (BHUSHAN, 1999).

O método mais comum para a determinação da dureza de um material é através da utilização de indentações. Neste caso a dureza está relacionada, principalmente, com a

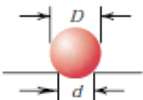
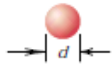
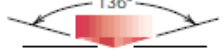

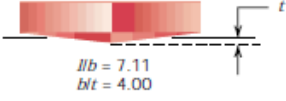
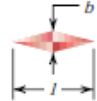
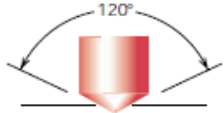
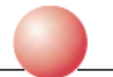


deformação plástica causada pela aplicação de um carregamento através de um penetrador (ou indentador). No entanto, a dureza depende do método e das condições utilizadas para a determinação de seu valor. Conseqüentemente, a dureza não é uma propriedade intrínseca do material, mas pode ser usada como um método para comparar materiais. O cálculo do valor da dureza  $H$  do material testado é realizado utilizando a razão entre a carga aplicada  $P$  e a área  $A$  da impressão deixada pelo indentador (BHUSHAN e GUPTA, 1991):

$$H = \frac{P}{A} \quad (12)$$

Como a dureza é determinada por uma razão de força sobre área, sua unidade no Sistema Internacional é a mesma da pressão, o Pascal (Pa).

Indentadores de várias geometrias podem ser utilizados para a determinação da dureza de um material, sendo estas: esférica (Brinell e Rockwell Superficial), cônica (Rockwell) e piramidal (Vickers, Knoop e Berkovich). A medida da área deixada pelo penetrador é realizada de dois modos: área superficial da impressão (no caso de Brinell e Vickers) e área projetada (no caso de Knoop e Berkovich) (CALLISTER, 2001; BHUSHAN, 1999). A tabela 4 mostra, de modo resumido, as principais características dos testes para a obtenção da dureza (adaptado de CALLISTER, 2001).

**Tabela 4 - Principais características dos testes de dureza (Adaptado de CALLISTER, 2001).**

Teste	Penetrador	Forma do Penetrador e da Impressão		Carga	Equação para Dureza
		Vista Lateral	Vista Superior		
Brinell	Esfera de 10 mm de Diâmetro de Aço ou Carbetto de Tungstênio			$P$	$HB = \frac{2P}{\pi D[D - \sqrt{D^2 - d^2}]}$
Microdureza Vickers	Pirâmide de Diamante			$P$	$HV = 1.854P/d_1^2$
Microdureza Knoop	Pirâmide de Diamante			$P$	$HK = 14.2P/l^2$
Rockwell e Rockwell Superficial	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="font-size: 3em; margin-right: 10px;">{</div> <div> Cones de Diamante com diâmetros de <math>\frac{1}{16}, \frac{1}{8}, \frac{1}{4}, \frac{1}{2}</math> in.  Esfera de Aço </div> </div>	 	 	<div style="display: flex; align-items: center;"> <div style="margin-right: 10px;"> 60 kg 100 kg 150 kg </div> <div style="font-size: 2em;">}</div> <div>Rockwell</div> </div> <div style="display: flex; align-items: center; margin-top: 10px;"> <div style="margin-right: 10px;"> 15 kg 30 kg 45 kg </div> <div style="font-size: 2em;">}</div> <div>Rockwell Superficial</div> </div>	



### 2.6.3.3 Indentação Instrumentada

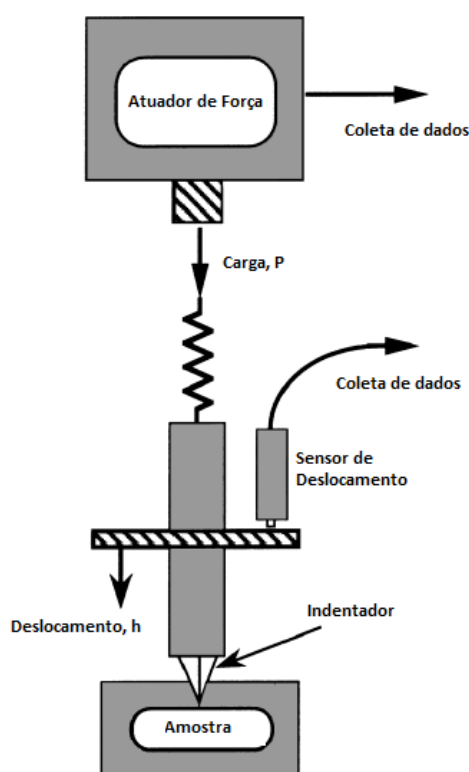
Nos testes para a medida da dureza descritos na seção anterior, a determinação da área da impressão deixada pelo indentador é realizada utilizando uma imagem de microscopia. Para a maioria dos metais, após a retirada da carga, ocorre uma pequena diminuição do tamanho da impressão do penetrador devido a recuperação elástica da superfície. Deste modo, medidas da dureza empregando essas metodologias levam em consideração apenas a deformação plástica sofrida. Erros associados a variação do tamanho das impressões, devido a recuperação elástica, podem acometer a medida da dureza da superfície (STILWELL e TABOR, 1961). De modo alternativo, é possível medir a dureza de um material utilizando técnicas que utilizam a medida da profundidade de penetração do indentador, durante o carregamento e descarregamento (OLIVER e PHARR, 1992; LI e BHUSHAN, 1998).

A técnica da indentação instrumentada, conhecida também como nanoindentação, é um ensaio mecânico relativamente novo e que expande significativamente as capacidades do tradicional teste de dureza. A técnica emprega dispositivos com grande resolução para controlar e monitorar as cargas e deslocamentos de um indentador, que é pressionado e retirado da superfície do material em estudo. Propriedades mecânicas como dureza e módulo elástico podem ser obtidas de curvas de carregamento e deslocamento obtidas durante os testes (HAY e PHARR, 2000).

Os dados de deslocamento e carga, obtidos através da indentação instrumentada, contém uma riqueza de informações que podem ser utilizadas para a caracterização de uma variedade de propriedades mecânicas. As grandezas mais frequentemente medidas, entretanto, são dureza e módulo de elasticidade, obtidos dos mesmos dados (DOERNER e NIX, 1986; OLIVER e PHARR, 1992). Contudo, a maioria das propriedades mecânicas que podem ser medidas através de tensão uniaxial ou o teste de compressão, pode ser obtida, ou ao menos estimada, utilizando a técnica de indentação instrumentada. Como essa técnica não depende da medida da indentação através de imagens de microscopia, impressões muito pequenas, escala submicrométrica, podem ser realizadas. Devido a isso, o uso dessa técnica é extremamente útil para a análise de filmes finos, revestimentos e materiais com superfícies modificadas (HAY e PHARR, 2000).

A figura 9 mostra um esquema simplificado de um equipamento para realização de ensaios de indentação instrumentada. Este consiste em três componentes básicos: (a) um penetrador de geometria específica, geralmente montado em uma coluna rígida através do qual a força é transmitida, (b) um acionador para a aplicação da força, e (c) um sensor para medir os deslocamentos do penetrador. É importante notar que, como em uma máquina de ensaio de tração, os deslocamentos medidos em um sistema para indentação instrumentada incluem uma componente da rigidez da própria máquina. Em determinadas circunstâncias, a rigidez da máquina pode contribuir significativamente para medida do deslocamento. Deste modo, os equipamentos devem ser cuidadosamente calibrados para corrigir os dados de carga e deslocamento (HAY e PHARR, 2000).

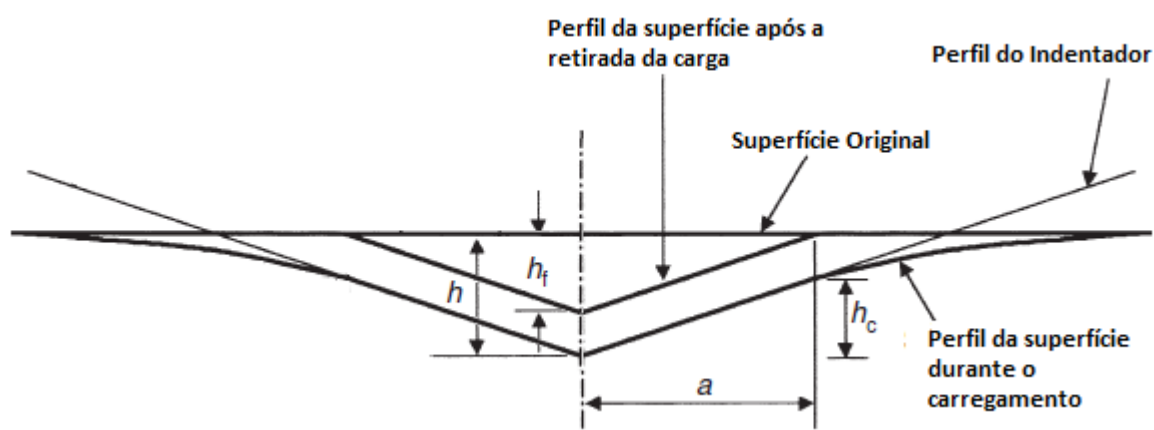
Os penetradores do tipo Berkovich são geralmente os mais utilizados nos ensaios de indentação instrumentada. Esse tipo de indentador possui geometria piramidal com base triangular e a mesma relação entre profundidade de penetração e área que os penetradores Vickers. O formato dos indentadores Berkovich permite que a extremidade onde há o encontro das três faces da pirâmide seja reduzida a um ponto. Deste modo, a geometria se mantém invariável mesmo para pequenas escalas. Os indentadores do tipo Vickers, por sua vez, têm sua extremidade definida por uma superfície.



**Figura 9 - Esquema simplificado de um equipamento para aplicação da técnica da indentação instrumentada (Adaptado de HAY e PHARR, 2000).**

As duas propriedades mecânicas medidas mais freqüentemente utilizando a indentação instrumentada são a dureza ( $H$ ) e o módulo de elasticidade ( $E$ ). Uma metodologia simples foi desenvolvida para que essas propriedades pudessem ser determinadas para materiais isotrópicos que não apresentam fluência ou viscoelasticidade (OLIVER e PHARR, 1992).

A figura 10 mostra um esquema do perfil de uma indentação, ilustrando a recuperação elástica da superfície e as variáveis importantes para as medidas utilizando a indentação instrumentada. Como o penetrador é pressionado contra a superfície do material, ocorrem processos de deformação elástica e plástica, produzindo uma impressão que possui forma, conforme o penetrador e a profundidade de contato,  $h_c$ . O raio do círculo de contato é  $a$ , quando o penetrador é retirado, somente a parte elástica do deslocamento é recuperada, o que efetivamente permite separar as propriedades elásticas das plásticas do material (HAY e PHARR, 2000).



**Figura 10 - Esquema do perfil de uma indentação (Adaptado de HAY e PHARR, 2000).**

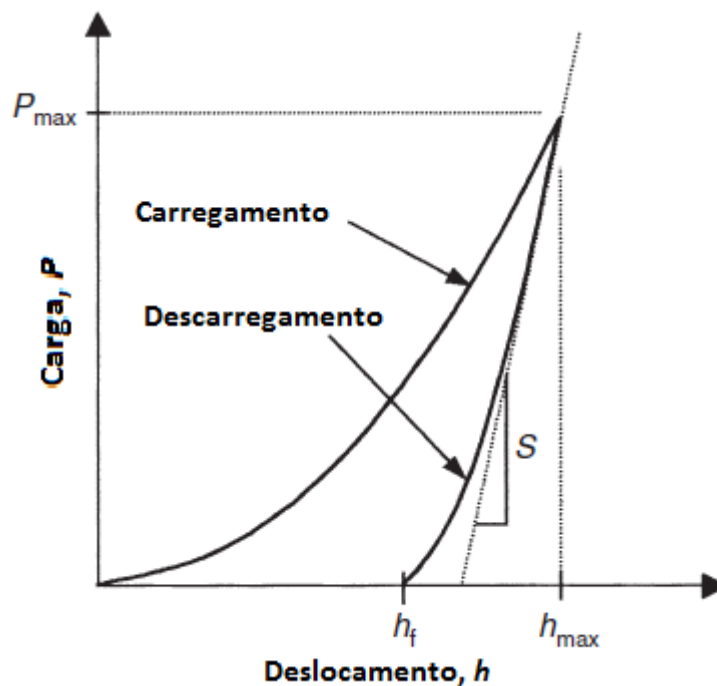
A figura 11 mostra uma representação esquemática de uma curva de carga ( $P$ ) versus deslocamento ( $h$ ) para um ciclo completo de carga e descarga. As quantidades importantes são a carga máxima ( $P_{max}$ ), a profundidade máxima ( $h_{max}$ ), a profundidade final ou residual após a retirada da carga ( $h_f$ ), e a inclinação da parte superior da curva de descarregamento ( $S$ ). O parâmetro  $S$  tem as dimensões de força por unidade de distância e é conhecida como a rigidez de contato elástico, ou simplesmente, rigidez de contato. A dureza e módulo de elasticidade são obtidos através destas quantidades. As relações fundamentais a partir das quais essas propriedades mecânicas são determinadas são:

$$H = \frac{P}{A} \quad (13)$$

onde  $P$  é a carga e  $A$  é a área de contato projetada durante o carregamento, e:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S}{\sqrt{A}} \quad (14)$$

onde  $E_r$  é o módulo elástico reduzido e  $\beta$  é uma constante que depende da geometria do penetrador (BULYCHEV, 1975; OLIVER e PHARR, 1992). A equação 13 é uma definição para a dureza medida pela técnica da indentação instrumentada. Por esta definição, a dureza é uma medida da capacidade de suporte de carga, calculado dividindo a carga aplicada pela área projetada de contato, sob carga. Isso não deve ser confundido com a definição mais tradicional de dureza: a carga dividida pela área de contato projetada da impressão residual. Estas duas definições produzem resultados semelhantes quando a deformação plástica domina e uma impressão permanente é formada. No entanto, esses resultados serão muito diferentes quando o comportamento é predominantemente elástico (HAY e PHARR, 2000).



**Figura 11 - Representação esquemática de uma curva de carga ( $P$ ) versus deslocamento ( $h$ ) para um ciclo completo de carga e descarga (Adaptado de HAY e PHARR, 2000).**

O módulo de elasticidade reduzido,  $E_r$ , utilizado na equação 14, leva em consideração as deformações elásticas do penetrador e da amostra. O módulo de elasticidade do material de ensaio,  $E$ , é calculado a partir de  $E_r$  usando:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (15)$$

onde  $\nu$  é o coeficiente de Poisson para o material testado, e  $E_i$  e  $\nu_i$  são o módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson, respectivamente, do penetrador. Para o diamante, as constantes elásticas  $E_i = 1141$  GPa e  $\nu_i = 0,07$  são frequentemente usadas (OLIVER e PHARR, 1992; SIMMONS e WANG, 1971). Embora possa parecer contra-intuitivo ser necessário conhecer o coeficiente de Poisson do material para calcular o seu módulo de elasticidade, mesmo uma estimativa grosseira como  $\nu = 0,25 \pm 0,1$ , produz apenas cerca de uma incerteza de 5% do valor calculado do E para a maioria dos materiais (HAY e PHARR, 2000). A equação 14 se baseia na teoria de contato elástico (SNEDDON, 1965; BOLSHAKOV e PHARR, 1998) e vale para qualquer indentação que pode ser descrito como um corpo de revolução de uma função suave (PHARR et al., 1992). Como a equação foi derivada de um penetrador com uma simetria com seu eixo axial, formalmente se aplica apenas aos contatos circulares, para qual o penetrador possui  $\beta = 1$ . No entanto, foi demonstrado que a equação funciona igualmente bem, mesmo quando a geometria do indentador não possui simetria com o eixo axial, desde que os valores diferentes de  $\beta$  sejam utilizados (KING, 1987; HENDRIX, 1995). Para indentadores com seção transversal quadrada como no caso da pirâmide Vickers,  $\beta = 1,012$ ; para seções transversais triangulares como nos penetradores Berkovich e indentadores canto do cubo,  $\beta = 1,034$  (KING, 1987).

Para calcular a dureza e o módulo de elasticidade é preciso determinar a rigidez de contato elástica  $S$  e a área de contato projetada  $A$ . Uma das diferenças básicas entre a indentação instrumentada e os testes convencionais de dureza é a determinação da área de contato. Ao invés de utilizar uma imagem, a área é estabelecida a partir de uma análise dos dados de recuperação elástica na curva de descarregamento. O método mais utilizado para a obtenção da área de contato foi desenvolvido por Oliver e Pharr (OLIVER e PHARR, 1992), que se expande em idéias sugerida por vários outros (LOUBET et al., 1984; DOERNER e NIX, 1986). O primeiro passo do método de Oliver-Pharr é o ajuste dos dados da curva de descarregamento com a relação:

$$P = \alpha(h - h_f)^m \quad (16)$$

onde  $\alpha$  e  $m$ , parâmetros de ajuste, são determinados empiricamente,  $h_f$  é o deslocamento final após o fim do descarregamento, também determinado a partir do ajuste da curva. A rigidez de contato  $S$  é obtida diferenciando analiticamente a equação 16 no ponto em que a profundidade de penetração é máxima,  $h = h_{max}$ , isto é:

$$S = \left( \frac{dP}{dh} \right)_{h=h_{max}} = m\alpha (h_{max} - h_f)^{m-1} \quad (17)$$

Entretanto, nem sempre a equação 16 fornece uma descrição adequada de toda a curva de descarregamento, especialmente para filmes sobre substratos. Neste caso, utilizar parâmetros da curva ajustada com base em todos os dados de descarregamento pode levar a erros inaceitáveis na rigidez de contato computada a partir da equação 17. Deste modo, é comum utilizar apenas a parte superior dos dados de descarregamento para determinar a rigidez de contato. Além disso, o valor de  $S$  determinado a partir deste ajuste deve ser verificado pela comparação com os dados da curva. Ajustes realizados com 25 a 50% dos dados são geralmente suficientes (HAY e PHARR, 2000).

O próximo passo do processo é determinar a profundidade de contato  $h_c$ , que é menor que  $h_{max}$  quando há deformação elástica, conforme ilustrado na figura 10. A profundidade de contato é estimada por meio de:

$$h_c = h - \varepsilon \frac{P}{S} \quad (18)$$

onde  $\varepsilon$  é uma constante que depende da geometria do indentador. A equação 18 é obtida através de uma análise do contato elástico. Para indentadores esféricos e do tipo Berkovich  $\varepsilon = 0,75$ . No caso de indentadores cônicos  $\varepsilon = 0,72$  (OLIVER e PHARR, 1992).

Como última etapa da análise, a projeção da área de contato é calculada através de uma função empírica da área de contato em relação à profundidade de contato  $h_c$ , ou seja:

$$A(h_c) = \sum_{n=0}^8 C_n (h_c)^{2-n} \quad (18)$$

Essa função de área relaciona a área da seção transversal do penetrador  $A$  com a distância a partir de sua extremidade. As constantes  $C_n$  na equação 18 são determinadas por procedimentos de ajuste da curva (OLIVER e PHARR, 1992).

Uma vez que a área de contato projetada e a rigidez de contato são conhecidas, a dureza e o módulo de elasticidade podem ser determinados utilizando as equações 13, 14 e 15.

#### 2.6.4 Teste de Riscamento

Muitos dos equipamentos construídos para realizar os testes de indentação instrumentada também possuem funções para realização de testes de riscamento.

O teste de riscamento consiste em percorrer certa distância sobre a superfície de um material, geralmente em torno de centenas de  $\mu\text{m}$ , com um indentador enquanto uma carga é aplicada perpendicularmente à sua superfície. Esta técnica é muito utilizada na caracterização de superfícies modificadas e no estudo da adesão de filmes sobre substratos. Neste tipo de teste, a carga é, em geral, aplicada de duas maneiras: (a) de modo constante durante todo o teste; (b) de modo crescente de um valor mínimo até a carga máxima no ponto final da trajetória do penetrador. Vários indentadores podem ser utilizados nos testes de riscamento, sendo eles do tipo esférico, cônico ou piramidal (LEPIENSKI e FOERSTER, 2003).

Propriedades mecânicas como dureza e módulo de elasticidade podem ser determinadas qualitativamente através da análise dos perfis dos riscos juntamente com suas imagens de microscopia (HAMILTON, 1983; LAWN et al., 1984). Estudando comparativamente materiais ou modificações superficiais é possível verificar o comportamento dúctil ou frágil dos materiais ou das superfícies modificadas. No caso de testes realizados com carga crescente sobre materiais dúcteis, os riscos produzidos apresentam deformação plástica, caracterizada por acúmulo de material deformado de forma ondulada nas laterais do risco, e aumento gradativo da profundidade da trilha. Para materiais frágeis, conforme a carga aumenta, pequenas deformações plásticas ocorrem sendo logo seguidas pela fratura da superfície (BUSHAN, 1999). O material fraturado muitas vezes não se acumula das laterais do risco, mas é arrastado pelo indentador.

A adesão de filmes pode ser determinada através da produção de riscos com carga crescente. Utilizando curvas de carga e deslocamento em conjunto com imagens de microscopia é possível obter o carregamento crítico que produz o descolamento do filme do substrato (LEPIENSKI e FOERSTER, 2003).

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho foram estudadas algumas das características (morfologia, fases cristalinas, propriedades mecânicas e bioatividade) de diferentes modificações superficiais realizadas sobre o Ti para a aplicação biomédica. A análise compreendeu a comparação dessas características através de dados experimentais e da literatura.

Os seguintes tratamentos superficiais foram realizados sobre as amostras de Ti: oxidação anódica, tratamento alcalino e jateamento. As técnicas de caracterização empregadas nos experimentos foram: microscopia eletrônica de varredura, difração de Raios-X, indentação instrumentada, testes de riscamento e testes de bioatividade *in vitro*.

A organização desse capítulo foi realizada separando a descrição dos procedimentos conforme a preparação das superfícies das amostras de Ti e as técnicas de caracterização empregadas.

#### 3.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

O material utilizado foi uma chapa de Ti comercialmente puro (Ti-cp), grau 2, de 2,0 mm de espessura. Este grau de pureza do Ti foi escolhido para ser utilizado neste trabalho por ser amplamente empregado em estudos a respeito de modificações superficiais do Ti (LIU et al., 2004).

As amostras foram preparadas mediante corte da chapa, lixamento e limpeza do material antes de realizados os tratamentos superficiais objetos desse estudo. As amostras utilizadas na oxidação anódica e no jateamento foram cortadas com dimensões de aproximadamente (2x10x20) mm para facilitar o seu posicionamento nos dispositivos empregados na realização desses tratamentos superficiais. As amostras destinadas ao tratamento alcalino foram cortadas com dimensões de aproximadamente (1x10x10) mm para facilitar sua acomodação nos tubos de ensaio utilizados para realização do tratamento.



Para proporcionar uma uniformidade das superfícies de partida para os tratamentos empregados, foi realizado o lixamento das amostras de Ti com lixas de carbeto de silício de granulometria 400 e 600. Todas as faces das amostras foram lixadas.

Depois de lixadas, as amostras foram lavadas em banho de ultra-som em três etapas para evitar a presença de contaminantes que possam prejudicar os processos de modificação da superfície do Ti, em especial quando realizados tratamentos químicos como a oxidação anódica e o tratamento alcalino. Primeiramente as amostras foram lavadas com acetona, depois com propanol e em seguida com água destilada. Cada etapa da lavagem dura 30 minutos. Após a lavagem as amostras foram secas a 40°C numa estufa por 24 horas.

A qualidade da superfície é um parâmetro crítico para a realização de testes para a determinação das propriedades mecânicas em nano escala. Tendo isto em vista foi realizado o polimento mecânico do Ti sem nenhum tratamento superficial para ser utilizado como padrão de comparação das propriedades mecânicas das superfícies tratadas. O polimento foi realizado primeiramente com o lixamento das amostras em lixas 600 e 800. Em seguida foi utilizado pasta de diamante 6  $\mu\text{m}$ , e por fim, solução de sílica diluída em peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) com concentração de 85% para dar o acabamento espelhado.

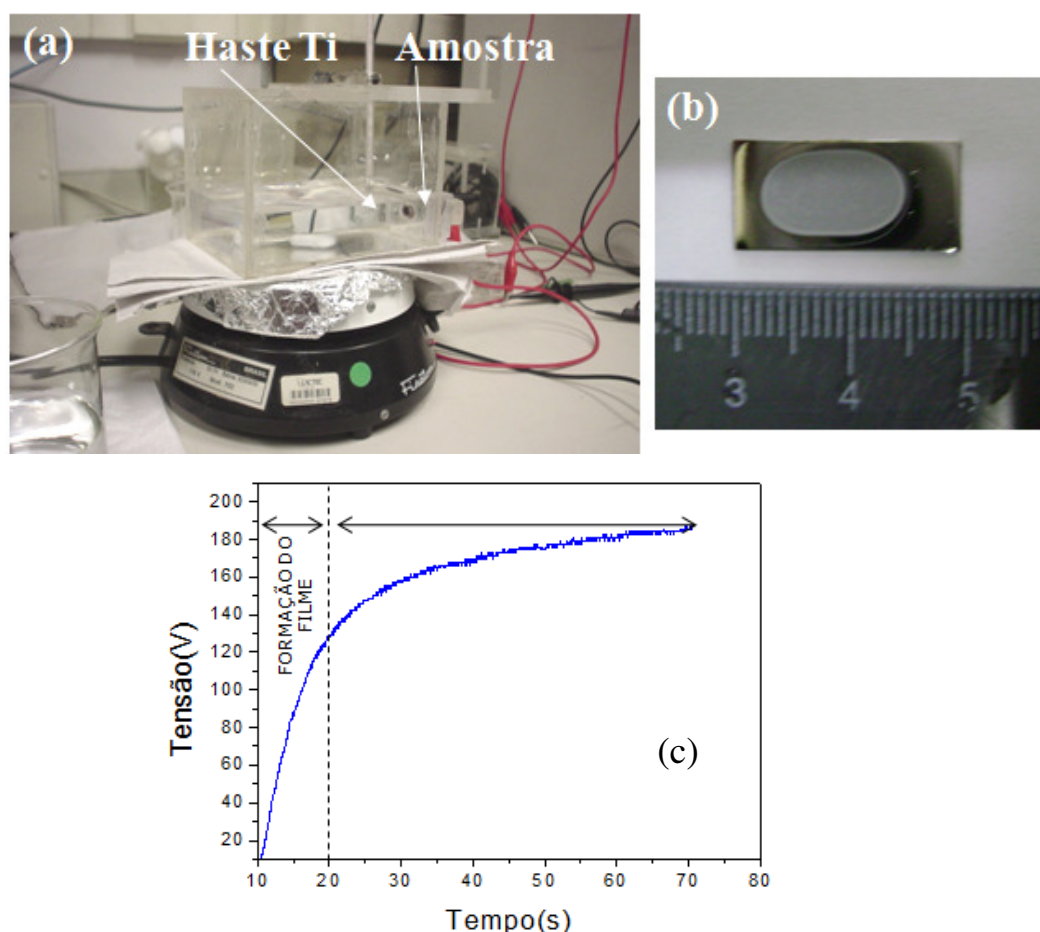
### 3.2 OXIDAÇÃO ANÓDICA

Para o teste de oxidação anódica foi utilizada uma cuba de acrílico, especialmente confeccionada para esse fim, agitador magnético, fonte de tensão, osciloscópio, eletrólito, haste de titânio como contra eletrodo, cabo e amostras de titânio. Em uma das faces da cuba há um orifício, onde a amostra foi presa, com o auxílio de um parafuso, pela parte externa da mesma, de forma de que a mesma área da amostra esteja em contato com a solução. A figura 12a mostra um esquema do arranjo experimental que foi utilizado. O filme é depositado somente na região da amostra em contato com o eletrólito. Assim, não importa o tamanho da amostra, tem-se sempre a mesma área exposta ao eletrólito. Além disso, o filme é depositado somente sobre uma área da superfície da amostra. A figura 12b mostra uma amostra após a oxidação anódica. O filme formado na superfície do Ti aparece com a tonalidade cinza, no formato do orifício da cuba. Utilizando os cabos conecta-se a amostra ao pólo positivo da fonte de tensão e a haste de titânio ao pólo negativo. Para monitorar e registrar a tensão e a

corrente que foram aplicadas durante a deposição foi utilizado um osciloscópio. A figura 12c mostra um gráfico representativo da tensão *versus* tempo durante o processo de oxidação anódica. A tensão máxima alcançada durante a oxidação anódica foi em média de 180 V.

Foi utilizado um eletrólito de hidróxido de sódio com concentração de 0,1 mol/L para a produção dos filmes anódicos e uma densidade de corrente constante de 150 mA/cm<sup>2</sup> por 1 minuto. O agitador magnético foi utilizado para manter o eletrólito em movimento e evitar a formação de bolhas no orifício diante da superfície da amostra, que podem isolá-la e interromper o contato elétrico, e conseqüentemente, o crescimento do filme. Os parâmetros adotados para a realização da oxidação anódica foram baseados em procedimentos descritos por SUN et al. (2008); WEI et al. (2008); SONG et al. (2009) e SUL et al. (2001).

Após a deposição do filme a amostra foi retirada da cuba, lavada com água destilada e colocada para secar em estufa a 40°C por 24 horas.



**Figura 12 - (a) Esquema representativo do teste de oxidação anódica. Estão indicadas, na figura, o eletrodo de Ti e a amostra. (b) Amostra após a oxidação anódica. Porção em cinza mais escuro corresponde ao filme depositado. (c) Gráfico representativo de tensão *versus* tempo para a oxidação anódica.**

### 3.3 JATEAMENTO

O jateamento foi realizado na empresa NEODENT<sup>®</sup> utilizando um jateador automatizado e como abrasivo pó de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) com tamanho médio de partículas de 280  $\mu\text{m}$ . O jateador utiliza ar comprimido a uma pressão de 20 bar para impulsionar o abrasivo contra a superfície a ser tratada. A distância da amostra até a pistola do jateador foi de 10 cm. O jato de alumina foi aplicado por seis segundos. Estes parâmetros para o jateamento foram gentilmente cedidos pelo Eng. Alexander Golin da empresa NEODENT<sup>®</sup>.

Após o jateamento foi realizado um ataque ácido com a finalidade de remover o material abrasivo remanescente na superfície tratada. Mesmo a alumina sendo insolúvel em ácido é comum a utilização de ataque ácido, que é usado para dissolver pequenas porções da superfície do Ti removendo a alumina.

O ataque ácido foi realizado em duas etapas. Primeiramente a amostra de Ti jateado foi colocada por 5s em uma solução de ácido fluorídrico (HF) 4%. Em seguida a amostra foi lavada com água destilada e posteriormente colocada em uma solução de 4% de HF em  $\text{H}_2\text{O}_2$  por 10 segundos. Após esta etapa, a amostra foi lavada em água destilada e seca em estufa a 40 °C por 24 horas. Os parâmetros do ataque ácido foram escolhidos conforme procedimentos encontrados na literatura (DINIZ et al., 2002; BUSER et al., 2004; GERMANIER et al., 2006).

### 3.4 TRATAMENTO ALCALINO

Para o tratamento alcalino foi utilizada solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) com concentração de 5 mol/L, tubos de ensaio e banho térmico. Cada amostra foi colocada em um tubo de ensaio contendo 5 ml de solução e então colocada no banho térmico a uma temperatura de 60°C e ali mantida por 24 horas. Após o tratamento alcalino, as amostras foram lavadas com água destilada e secas em estufa a 40°C por 24 horas. Como as amostras foram imersas na solução o filme de titanato de sódio obtido recobre toda a superfície do titânio.

Para o tratamento térmico foi utilizado um forno Jung 7012. As amostras foram aquecidas a uma taxa de 5°C/min até 600°C, mantidas nessa temperatura por 1 hora e após isso, deixadas esfriar no forno. O tratamento térmico tem como objetivo estabilizar a camada de gel melhorando suas propriedades mecânicas e sua adesão ao substrato de Ti.

Os parâmetros escolhidos para o tratamento alcalino e posterior tratamento térmico foram baseados nos procedimentos mais difundidos para esses tratamentos (KIM et al., 1997; LIU et al., 2004).

### 3.5 DETERMINAÇÃO DA MORFOLOGIA

A partir das imagens de microscópio eletrônico de varredura (MEV) foi realizada uma avaliação qualitativa da morfologia da superfície do Ti antes e após as modificações superficiais. Para auxiliar na comparação dos diferentes tratamentos as imagens de MEV foram obtidas com a seguinte padronização de aumentos: 500x, 1000x, 3000x e 5000x.

As amostras submetidas ao teste de bioatividade também foram analisadas através de MEV para verificação da formação da camada de apatita. Para a verificação do teor de Ca e P foi utilizada a técnica de EDS, acessório acoplado ao MEV.

### 3.6 DETERMINAÇÃO DAS FASES CRISTALINAS

A técnica da difração de Raios-X (DRX) foi utilizada para a identificação das fases cristalinas presentes nas superfícies do Ti devido aos três tratamentos superficiais realizados. Foi utilizado um difratômetro marca Shimadzu XRD-7000, empregando a geometria de Bragg-Bretano ( $\theta$ -2 $\theta$ ) e radiação de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ), com potencial de 40kV e corrente de 20 mA variando os ângulos entre 20° e 60°. A velocidade do goniômetro empregada durante as medidas foi de 0,45°/min. O intervalo de ângulos escolhidos para as medidas foi determinado para minimizar o tempo de teste, uma vez que os principais picos de difração das fases cristalinas presentes nas superfícies estudadas estão nesta faixa de angulação (LIU et al., 2004).

Como fonte de referência para a identificação de fases cristalinas foi utilizado os padrões de difração JCPDS compilados pelo *International Centre for Diffraction Data* (JCPDS 1995). A tabela 4 mostra a referência da JCPDS dos padrões de difração utilizados no presente trabalho.

**Tabela 5 - Arquivos JCPDS para identificação das fases cristalinas por DRX.**

Composto	PDF n°
Ti- $\alpha$	05-0682
TiO <sub>2</sub> anatásio	21-1272
TiO <sub>2</sub> rutilo	21-1276
Na <sub>2</sub> Ti <sub>5</sub> O <sub>11</sub>	11-0289
Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>6</sub> (OH) <sub>2</sub>	09-0432

### 3.7 PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas das superfícies foram avaliadas antes e após os tratamentos utilizando a técnica da indentação instrumentada, com intuito de medir a dureza e o módulo elástico, e testes de riscamento, para avaliar qualitativamente a adesão dos filmes (no caso das amostras que passaram por oxidação anódica e por tratamento alcalino) e para avaliar as diferenças de resistência mecânica entre os tratamentos superficiais. A avaliação das modificações da resistência mecânica das superfícies foi realizada observando os perfis de riscamento juntamente com imagens de MEV, comparando o aspecto dos riscos e sua profundidade durante e após o teste.

Para medidas de dureza e módulo elástico foi utilizado o equipamento para indentação instrumentada Nano Indenter XP (MTS Instruments) com ponta de diamante do tipo Berkovich. As indentações foram realizadas utilizando ciclos de carregamentos/descarregamento, com cargas variando de 0,073 até 300 mN. O tempo utilizado para o carregamento de descarregamento de cada ciclo foi de 10s. Em cada carregamento a carga máxima foi mantida por 15 s e depois aliviada para 90% do seu valor final. Para obter uma boa estatística dos dados coletados, para cada amostra foram realizadas em média, 25 indentações. O espaçamento entre as indentações foi de 100  $\mu$ m. A dureza e o módulo elástico foram determinados utilizando o método de Oliver e Pharr. Foi utilizado coeficiente de Poisson  $\nu = 0,3$  para o Ti.

Para os testes de riscamento também foi utilizado o Indenter XP (MTS Instruments) com ponta de diamante do tipo Berkovich. O deslocamento do penetrador foi feito na direção de uma de suas arestas. Os riscos foram realizados de três maneiras, conforme o tratamento superficial empregado:

- Oxidação anódica: riscos com carga constante de 400 mN na interface entre filme e substrato e riscos com carga crescente de 0 a 400 mN sobre o filme.
- Jateamento: riscos com carga crescente de 0 a 400 mN sobre a região jateada.
- Tratamento alcalino: riscos com carga crescente de 0 a 400 mN e com carga crescente de 0 a 10 mN sobre o filme. Devido a baixa dureza do filme de titanato de sódio obtido após o tratamento alcalino foi necessário a utilização de cargas menores para a produção dos riscos para que fosse possível avaliar o revestimento produzido.

Os riscos realizados com carga crescente tiveram a taxa de variação constante no carregamento de zero até a carga máxima (variação linear).

A velocidade de produção dos riscos foi igual para todos os testes (10 $\mu$ m/s), bem como o comprimento (600  $\mu$ m). O perfil da superfície foi controlado antes, durante e após a realização dos riscos, com uma carga de 50  $\mu$ N.

Os riscos com carga constante têm o objetivo de avaliar as diferenças de resistência do substrato e do filme obtido pela oxidação anódica para um mesmo carregamento. Os riscos com carga crescente foram feitos para avaliar as propriedades dos filmes e das superfícies jateadas para diferentes profundidades de penetração.

Os perfis de riscamento foram analisados juntamente com as imagens de MEV de seus respectivos riscos.

### 3.8 BIOATIVIDADE

Os testes de bioatividade (*in vitro*) foram realizados utilizando solução simuladora de fluido corpórea, muito conhecida como SBF, utilizando tubos de falcoon e banho térmico. A solução SBF foi preparada dissolvendo os reagentes listados na tabela 6 em água destilada a

37°C e mantendo o pH em 7,40 com tris ( $C_4H_{11}NO_3$ ) e HCl (KOKUBO e TAKADAMA 2006).

Cada amostra foi colocada em um tubo de falcoon contendo 35 ml de solução SBF e então colocada no banho térmico a 37°C. A temperatura e o volume de solução utilizados no teste de bioatividade foram estabelecidos conforme a metodologia descrita por KOKUBO e TAKADAMA (2006). O tempo de duração dos testes de bioatividade variou conforme o tratamento superficial empregado. Amostras que passaram pelo tratamento alcalino permaneceram na solução SBF por um período máximo de 28 dias. Para os demais tratamentos foi utilizado um período de teste de 7 dias. A escolha de um maior período de teste de bioatividade para o tratamento alcalino foi realizada para proporcionar um melhor entendimento do efeito do tratamento térmico após o tratamento alcalino, na bioatividade. Além disso, superfícies de Ti modificadas através de tratamento alcalino formam com facilidade uma camada de hidroxiapatita quando imersas em SBF (KOKUBO et. al., 1996; KIM et. al., 1997), sendo possível também avaliar a qualidade da solução SBF conforme os resultados da deposição da apatita em amostras de Ti que passaram por tratamento alcalino.

**Tabela 6 - Reagentes químicos para preparação da solução SBF (KOKUBO e TAKADAMA 2006).**

Reagente	Nome	Quantidade/L
NaCl	Cloreto de sódio	8,035 g
NaHCO <sub>3</sub>	Bicarbonato de sódio	0,355 g
KCl	Cloreto de potássio	0,225 g
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> 3H <sub>2</sub> O	Potássio fosfato bibásico anidro	0,231 g
MgCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O	Cloreto de magnésio	0,311 g
HCl 1mol/L	Ácido clorídrico	39 mL
CaCl <sub>2</sub>	Cloreto de cálcio	0,292 g
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Sulfato de sódio	0,072 g
C <sub>4</sub> H <sub>11</sub> NO <sub>3</sub>	Tris - (hidroximetil) amino metano	6,118 g

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Neste capítulo serão apresentados os resultados e a discussão destes auxiliada por dados da literatura. Para facilitar a comparação dos diferentes tratamentos superficiais, os resultados foram organizados conforme as características estudadas (morfologia, fases cristalinas, propriedades mecânicas e bioatividade).

### 4.1 MORFOLOGIA

A figura 13 mostra imagens de MEV do Ti polido e das superfícies obtidas através dos tratamentos realizados. Cada tipo de modificação superficial resultou em uma morfologia própria, mas que, no entanto, guardam uma característica em comum: o aumento da rugosidade. Comparando as imagens das diferentes superfícies ilustradas na figura 13 é possível afirmar qualitativamente, uma vez que as imagens possuem aumentos coincidentes, que o maior aumento na rugosidade foi obtido para a superfície jateada. Esta possui um perfil mais acentuado e irregular dos que os encontrados nas demais superfícies. Nas demais superfícies é possível observar que o filme obtido seguiu a topografia existente antes do tratamento, pois os riscos deixados pelo processo de lixamento são evidentes (figuras 13b e 13d), com exceção da superfície jateada (figura 13c). A adesão, crescimento e diferenciação de osteoblastos são ligados com a rugosidade da superfície (LAUER et al., 2001; MUSTAFA et al., 2001). Superfícies rugosas melhoram a ancoragem mecânica dos implantes (LI et al., 2010).

No caso da figura 13a, a característica morfológica do filme de  $\text{TiO}_2$  obtido pela oxidação anódica que chama a atenção é a presença de poros de tamanhos variados e de forma aproximadamente circular. De acordo com SUL et al. (2001), a porosidade e a espessura dos filmes anódicos desempenham um papel importante na reação do osso que receberá o implante. Assim, essas reações podem ser melhoradas com as devidas características físicas e morfológicas dos filmes (SOARES et al., 2008). Filmes de  $\text{TiO}_2$  com morfologia porosa podem ser obtidos por oxidação anódica quando há ruptura da rigidez dielétrica do filme durante a sua deposição (SUL et al., 2001). Superfícies rugosas e porosas permitem que o

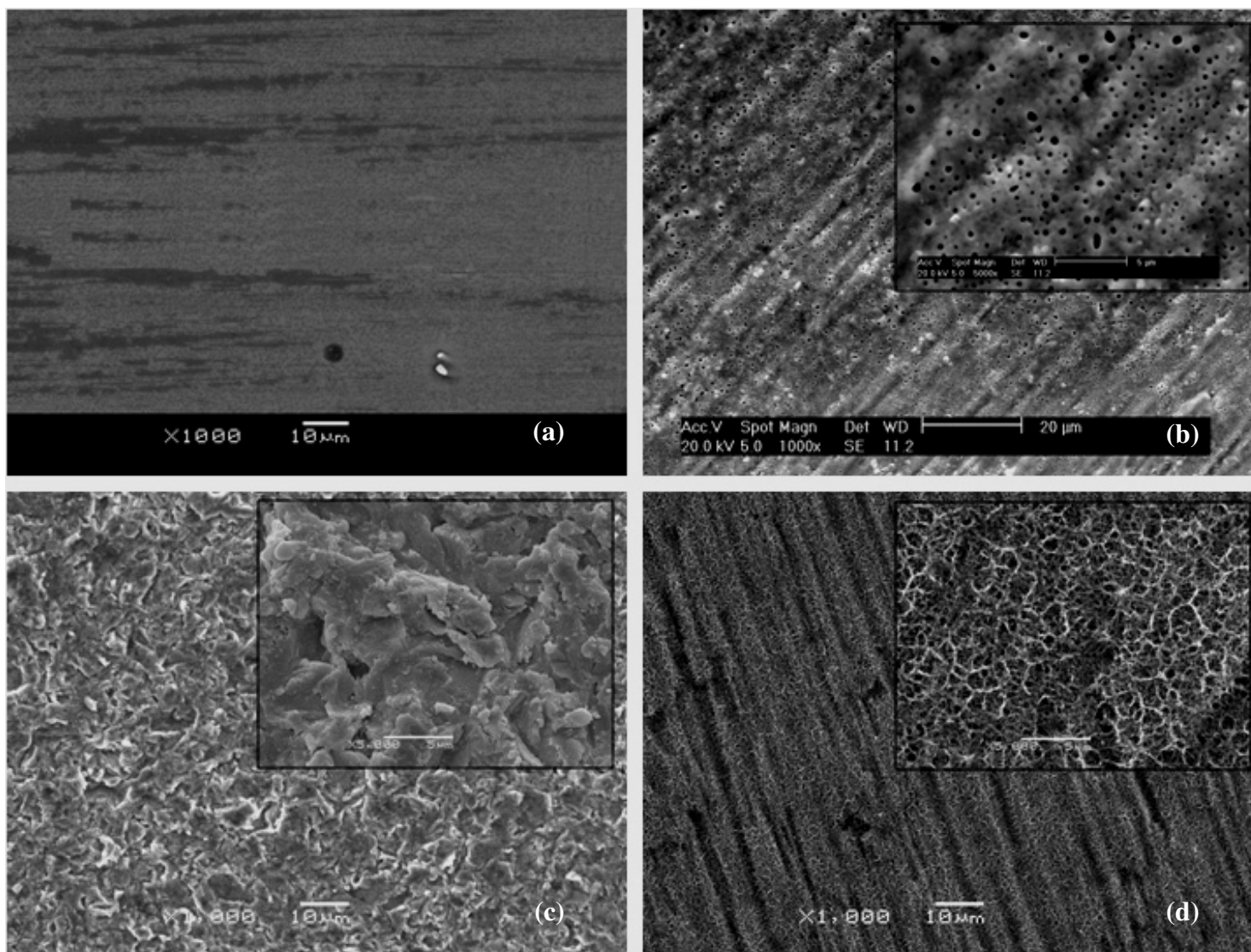


fluxo de sangue que envolve o implante, logo após sua aplicação no osso a ser tratado, traga proteínas e osteoblastos que acabam sendo fixados firmemente ao implante. Essa topografia superficial específica permite que existam sítios propícios para a ancoragem de células e proteínas.

A figura 13d mostra a morfologia da superfície obtida após o tratamento alcalino seguido de tratamento térmico. O filme obtido sobre o Ti é fino, é possível distinguir na imagem com aumento de 1000x, os riscos deixados pelas lixas utilizadas na preparação inicial da superfície. Além disso, é possível observar que o filme possui uma estrutura semelhante a uma rede de poros. Esta camada superficial porosa sobre o titânio é constituída por um filme de titanato de sódio (KIM et al., 1997; TAKADAMA et al., 2001; LIU et al., 2004).

Entretanto, os poros obtidos no filme depositado pelo tratamento alcalino (figura 13d) possuem características diferentes daqueles encontrados na superfície oxidada (figura 13b). Os poros do filme anódico de  $\text{TiO}_2$  possuem formato mais regular e estão mais distantes entre si. Os poros da superfície que passou pelo tratamento alcalino possuem forma mais irregular. Além do mais, neste segundo caso, os contornos dos poros são coincidentes, o que resulta em uma estrutura semelhante a alvéolos. Uma estrutura com poros interligados pode facilitar o crescimento das células do tecido ósseo entre os elementos da superfície (SUL et al., 2001).

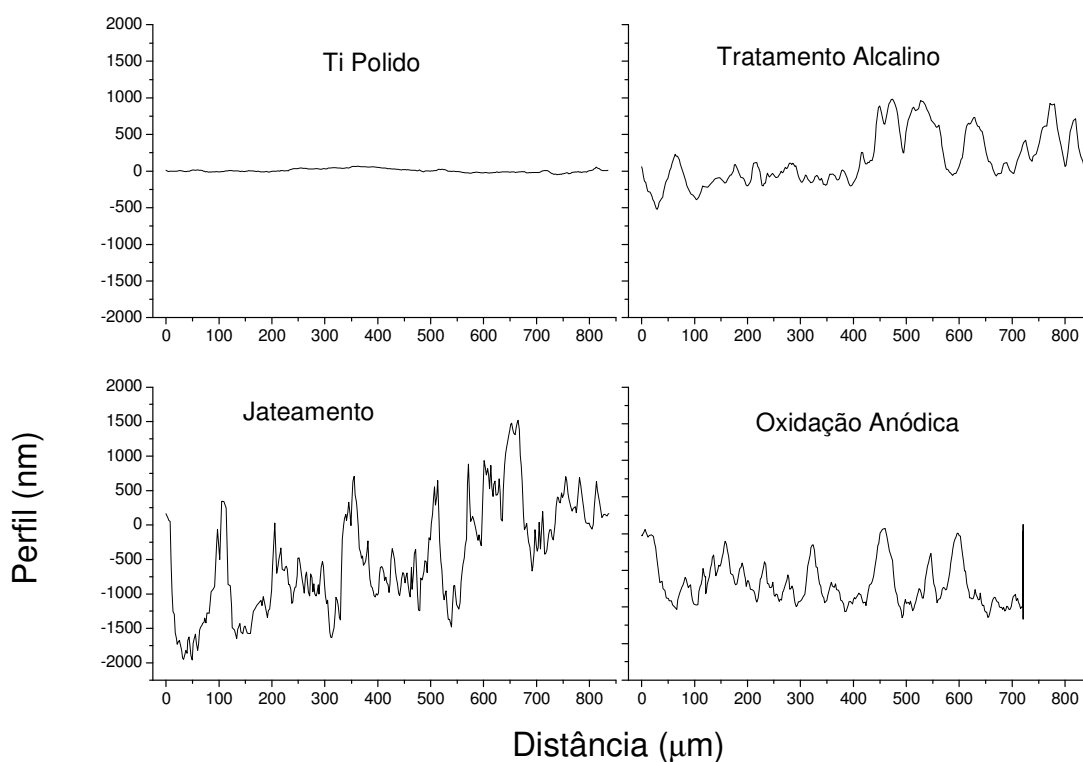
Segundo ALBREKTSSON et al. (1981) a osseointegração pode ser definida de modo simplificado como "um contato direto entre osso vivo e implante, em nível observável com microscópico óptico". Sob este ponto de vista, um implante que apresente uma superfície que possibilite o crescimento do osso de modo muito próximo terá obtido sucesso na osseointegração. Deste modo, superfícies jateadas, que proporcionam uma boa ancoragem mecânica devida à grande rugosidade geralmente obtida, estariam em vantagem ante as superfícies obtidas por oxidação anódica e tratamento alcalino. Entretanto, a rugosidade da superfície não deve ser avaliada apenas conforme a sua amplitude, mas também em termos de sua organização (BIGERELLE et al., 2002). Segundo ANSELME (2000), as células aderem menos a superfícies que apresentam muitas irregularidades devido a sua inabilidade de estabelecer área de contato suficiente com o substrato. Além disso, segundo BIGERELLE et al. (2002), quando a topografia da superfície do implante está acima do tamanho das células (macro-rugosidade), estas apreciam a superfície mais lisa, e quando está abaixo (micro-rugosidade), elas apreciam uma rugosidade isotrópica formada por numerosos "ninhos" que favorecem a adesão.



**Figura 13 - Imagens de MEV: (a) Ti polido; (b) Oxidação anódica; (c) Jateamento; (d) Tratamento alcalino. Aumentos de 1000x. Detalhes das imagens com aumento de 5000x.**

Observando as imagens das figuras 13 b e d é possível afirmar que a topografia das superfícies obtidas apresentam certo grau de organização. Em ambos os casos os riscos deixados pelas lixas utilizadas na preparação inicial das superfícies estão evidentes. Sendo o espaçamento desses riscos relativamente uniformes. Além disso, para as duas superfícies obtidas por tratamentos químicos, existe uma micro-rugosidade caracterizada pelos poros.

A figura 14 mostra os perfis da superfície do Ti polido e para cada um dos tratamentos superficiais empregados neste trabalho. A partir desses perfis foi calculada a rugosidade (Ra) das superfícies. A tabela 7 mostra esses valores.



**Figura 14 - Perfis representativos das superfícies tratadas, obtidas com o nanoindentador, antes da realização dos riscos.**

Conforme indicado pelas imagens de MEV, a topografia com maior rugosidade foi obtida para o Ti jateado. Os perfis obtidos para o Ti anodizado e para o submetido ao tratamento alcalino são semelhantes, uma vez que, para ambos os casos, os filmes obtidos não possuem espessura suficiente para cobrir os riscos deixados pelas lixas utilizadas a preparação inicial das amostras.

**Tabela 7 - Rugosidade das superfícies submetidas a diferentes tratamentos de superfícies.**

	Ti polido	Oxidação Anódica	Jateamento	Tratamento Alcalino
Rugosidade Ra (nm)	44±15	436±53	668±74	278±47

Com respeito à morfologia e topografia das superfícies obtidas através das diferentes técnicas estudadas no presente trabalho é possível afirmar, através de dados da literatura, que as superfícies jateadas tendem proporcionar a osseointegração através da boa ancoragem mecânica conferida pela rugosidade e morfologia irregular (LAUER et al., 2001; MUSTAFA et al., 2001; LI et al., 2010). No caso das superfícies que passaram pela oxidação anódica ou pelo tratamento alcalino a osseointegração é viabilizada, segundo vários trabalhos (SUL et al., 2001; KIM et al., 1997; TAKADAMA et al., 2001; LIU et al., 2004), pelo ambiente mais favorável para a adesão celular gerado pela macro-rugosidade mais organizada e pela micro-rugosidade formada pelos poros.

## 4.2 FASES CRISTALINAS

A figura 15 mostra o difratograma de Raios-X para o titânio polido utilizado como padrão de comparação com os tratamentos superficiais estudados no presente trabalho. Os picos de difração presentes no difratograma da figura 15 são todos referentes à fase alfa (hexagonal compacta) do titânio (Ti- $\alpha$ ).

A figura 16 mostra os difratogramas de Raios-X para as superfícies tratadas através da oxidação anódica, jateamento e tratamento alcalino. Nos três casos é possível observar a presença dos picos referentes ao Ti- $\alpha$ . Entretanto, cada uma das superfícies obtidas apresenta fases cristalinas de diferentes compostos. Os picos de difração presentes em cada difratograma estão identificados.

A partir dos resultados do difratograma da figura 16, obtido para a superfície oxidada, é possível verificar que a camada de óxido de titânio formada sobre a superfície do Ti após a oxidação anódica apresenta a fase cristalina do anatásio (A). O pico de difração do anatásio foi identificado em  $2\theta = 25,28^\circ$ . Contudo, a intensidade desse pico é reduzida. No caso do Ti a profundidade de penetração dos Raios-X, quando utilizada a geometria de Bragg-Bretano, é

de cerca de  $\mu\text{m}$  a dezenas de  $\mu\text{m}$  (de SOUZA, 2010). Esta profundidade é maior do que a espessura da região modificada pelos tratamentos superficiais empregados neste trabalho. Assim, a maior contribuição para a difração dos fótons de Raios-X incidentes será do substrato de Ti, o que resulta em picos com maior intensidade para a fase alfa do Ti.

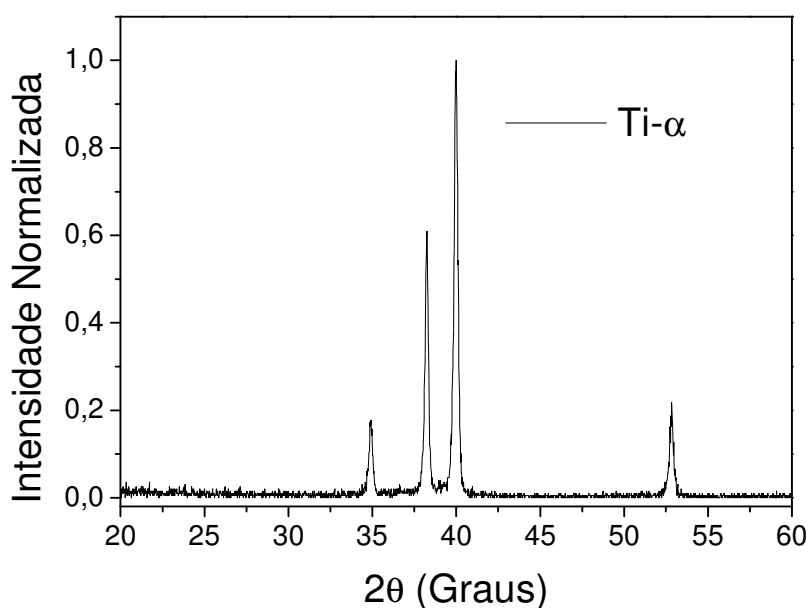


Figura 15 - Difratoograma de Raios-X para o Ti polido de referência.

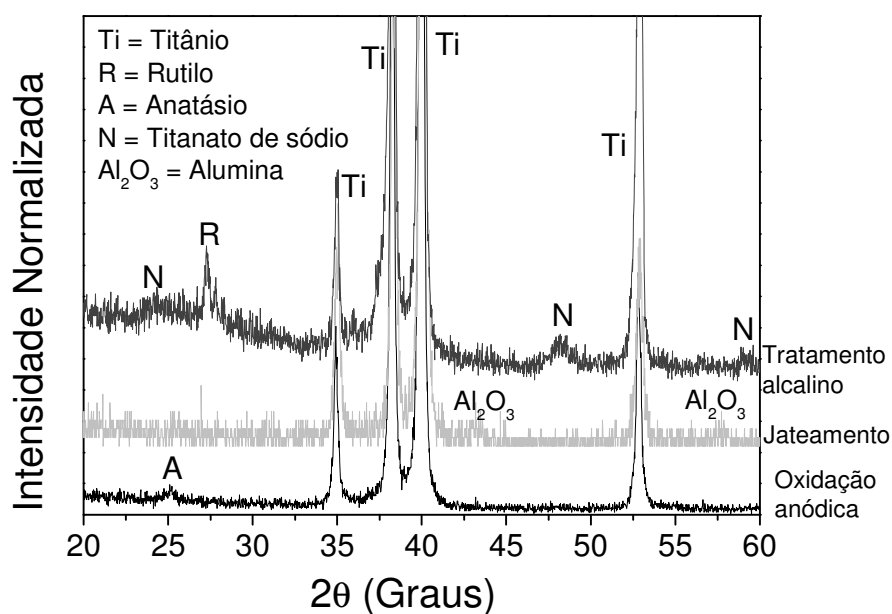


Figura 16 - Difratoograma de Raios-X para o Ti submetido a oxidação anódica, jateamento e tratamento alcalino.

Em atmosfera normal o óxido termodinamicamente estável é  $\text{TiO}_2$ , o qual existe em três modificações alotrópicas: rutilo, broquita e anatásio (VELTEN et al., 2002). Em geral, a estrutura anatásio é obtida por anodização. A quantidade de anatásio ou rutilo é importante para determinar a bioatividade da superfície (YANG et al., 2004). Segundo estes autores, o tratamento térmico após o processo de oxidação anódica favorece a nucleação da fase rutilo, diminuindo a quantidade da fase anatásio. Segundo MÄNDL et al., (2003) o rutilo apresenta uma melhor interação com proteínas presentes no meio corpóreo.

O difratograma da figura 16 obtido para a superfície após o jateamento e o ataque ácido apresenta, além dos picos do Ti- $\alpha$ , dois picos referentes à alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), detectados em  $2\theta = 43,34^\circ$  e  $2\theta = 57,49^\circ$ . Estes picos apresentam também pequena intensidade. Certa quantidade de alumina ainda permaneceu sobre a superfície do Ti após o ataque ácido. A alumina é insolúvel em ácido e, portanto, difícil de remover da superfície de titânio (GUEHENNEC et al., 2007). No entanto, uma quantidade significativa da alumina residual foi retirada após o ataque ácido. Isto pode ser visto a partir dos difratogramas da figura 17, obtidos antes e após o ataque ácido. Os picos referentes a alumina, no caso anterior ao ataque ácido, são detectados em três posições e com intensidades muito maiores do que as presentes no difratograma obtido após o ataque ácido.

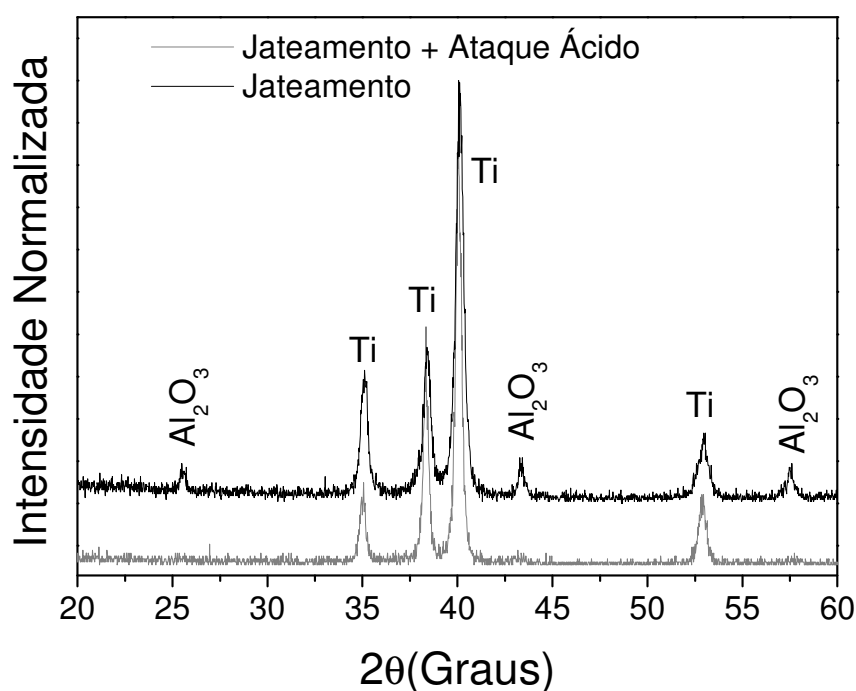


Figura 17 - Difratogramas de Raios-X para o Ti jateado antes e após o ataque ácido.

O difratograma de Raios-X referente ao Ti submetido ao tratamento alcalino (figura 16) apresenta três picos do titanato de sódio (N) e um da fase do rutilo (R). Os picos referentes ao titanato de sódio apresentam menor intensidade e maior largura do que o pico de difração do rutilo. Isto é um indicativo de que a camada de titanato de sódio é pouco cristalina conforme descrito por KIM et al. (1997); TAKADAMA et al. (2001); LIU et al. (2004). Antes da realização do tratamento térmico a camada obtida é identificada como um gel de titanato de sódio, sendo frágil e podendo se desprender do substrato (KIM et al., 1997). Após tratamento térmico a temperatura de 600°C a camada de gel é desidratada e estabilizada ocorrendo a pequena cristalização do titanato de sódio expressa através dos picos de difração do difratograma da figura 16. Devido à grande reatividade do Ti com o oxigênio, durante o tratamento térmico ocorre a oxidação da superfície, o que resulta na presença da fase cristalina do rutilo (KIM et al., 1997; LIU et al., 2004).

Além de uma morfologia favorável para a adesão das células é preciso que a composição química e a estrutura cristalina da superfície do Ti sejam adequadas para que as reações químicas necessárias a osseointegração possam ocorrer (KIM et al., 1997; LIU et al., 2004; YANG et al., 2004). KOKUBO (1991) propôs que o requisito básico para um material se ligar a um osso vivo (osseointegração) é a formação de uma camada de apatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)(\text{OH})_2$ ) em sua superfície quando implantada no corpo. A fase de  $\text{TiO}_2$  anatásio presente nos filmes produzidos através da oxidação anódica são substratos favoráveis para a formação da apatita (LIU et al., 2004; YANG et al., 2004).

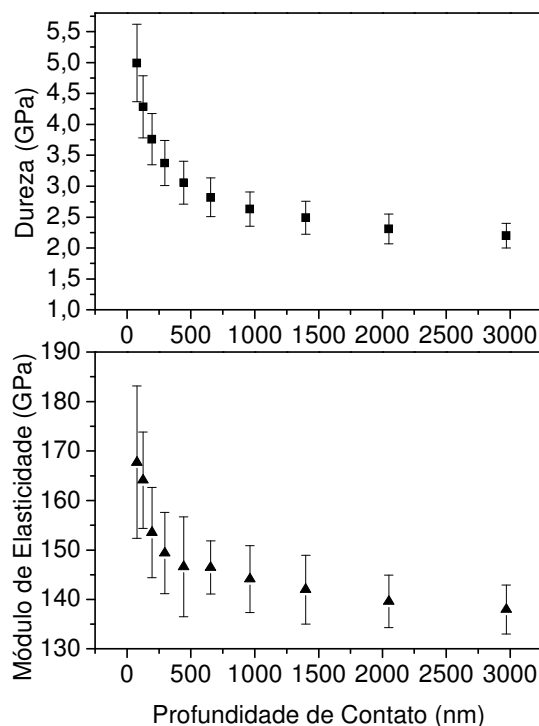
No caso das superfícies jateadas a composição química e a estrutura cristalina também são influenciadas pelo processo de tratamento. No entanto, a presença da alumina na superfície do Ti é um fator que contribui negativamente para bioatividade. Em alguns casos, as partículas de alumina liberadas para os tecidos circundantes após a aplicação do implante jateado interferiram na osseointegração. Além disso, o acúmulo de resíduos do jateamento do implante pode levar a uma heterogeneidade química da superfície podendo diminuir a excelente resistência à corrosão do titânio em uma resposta fisiológica ambiente (APARICIO et al., 2003).

A composição química e as fases cristalinas obtidas sobre o Ti através do tratamento alcalino seguido de tratamento térmico são favoráveis a nucleação da camada de apatita que se liga fortemente a superfície com o substrato de Ti. Estes fatores determinam a excelente bioatividade obtida por esse tratamento. (KOKUBO, 1998; LIU et al., 2004; KOKUBO, 2003).

### 4.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

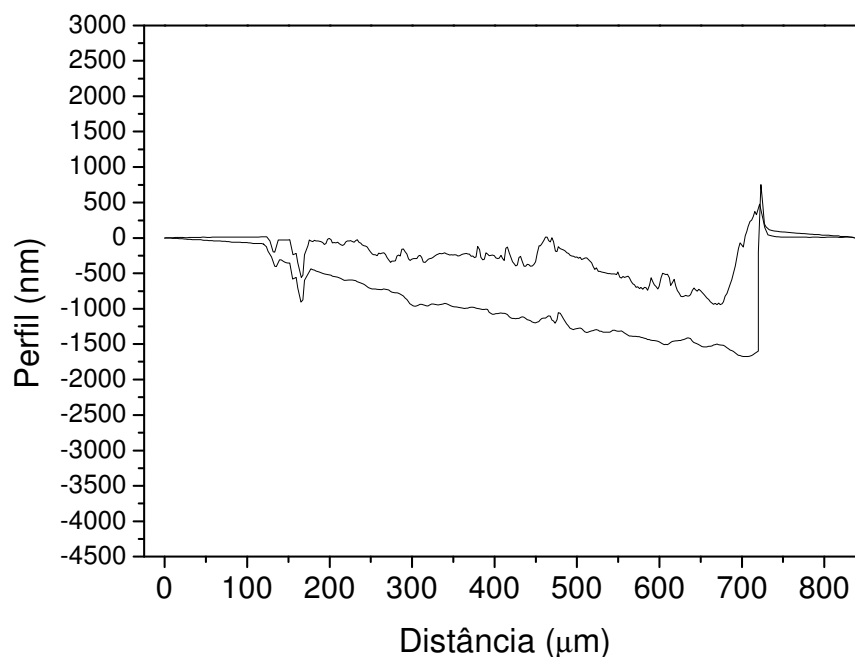
A figura 18 mostra gráficos de dureza e módulo de elasticidade *versus* profundidade de contato, respectivamente, obtidos utilizando a técnica da indentação instrumentada para o titânio polido utilizado como referência das propriedades mecânicas. Para a dureza próxima a superfície foi obtido o valor de  $(5,0 \pm 0,6)$  GPa enquanto que na profundidade máxima de contato a dureza é de  $(2,2 \pm 0,2)$  GPa. Para o módulo de elasticidade foi obtido o valor de  $(167 \pm 15)$  GPa próximo a superfície e de  $(137 \pm 5)$  GPa para a profundidade máxima de contato. Os maiores valores de dureza e de módulo de elasticidade na superfície resultam do encruamento da superfície ocasionado pelo polimento mecânico.

A figura 19 mostra um perfil representativo dos riscos produzidos sobre o Ti polido utilizado como padrão para comparação com as superfícies tratadas. O perfil da superfície foi obtido antes da realização dos riscos. A partir desse perfil original da superfície foi obtido o valor de sua rugosidade ( $R_a$ ). O valor encontrado foi de  $(44 \pm 15)$  nm. A profundidade na carga máxima foi de aproximadamente 1694 nm. Neste ponto houve uma recuperação de 45% da profundidade de penetração após a retirada da carga.



**Figura 18 - Gráficos: (a) dureza e (b) módulo de elasticidade *versus* profundidade de contato para o Ti polido.**





**Figura 19 - Perfil representativo de um risco produzido sobre Ti polido.**

Nos ensaios de indentação realizados sobre filmes ocorre a influência do substrato nas medidas de dureza. Isso ocorre quando o campo de deformações plásticas ultrapassa a espessura do filme (SAHA e NIX, 2002). Segundo TSUI E PHARR (1999) e FISCHER-CRIPPS (2004) profundidades de penetração maiores que 10% da espessura do filme já acarretam em influência do substrato nas medidas de dureza, sendo na realidade calculados valores para o composto filme+substrato. Os filmes obtidos no presente estudo através da oxidação anódica e do tratamento alcalino possuem pouca espessura (os filmes não apresentaram espessura suficiente para cobrir os riscos das lixas empregadas na preparação inicial das amostras). Assim, os valores de dureza e módulo elástico apresentados neste trabalho referem-se ao composto filme+substrato.

A figura 20 mostra o gráfico de dureza *versus* profundidade de contato para as superfícies submetidas aos tratamentos estudados no presente trabalho. Para facilitar a comparação os dados para o Ti de referência também foram adicionados neste gráfico.

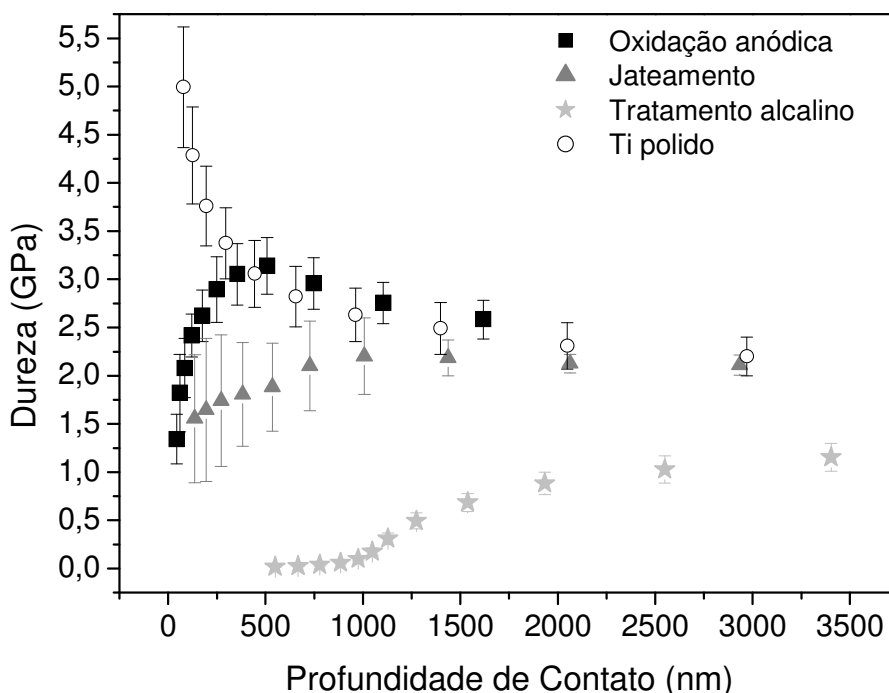
O Ti submetido à oxidação anódica apresentou um valor de dureza próximo da superfície de  $(1,34 \pm 0,6)$  GPa, crescendo continuamente até  $(3,13 \pm 0,3)$  GPa na profundidade de contato de 500 nm e depois chegando até o valor de  $(2,58 \pm 0,2)$  GPa no ponto de maior profundidade. Este último valor de dureza é próximo do valor obtido para o Ti polido. Os

primeiros pontos da curva de dureza apresentaram valores reduzidos em relação aos demais pontos, muito provavelmente, devido à influência da rugosidade e da porosidade da superfície. Pontos mais profundos, onde o penetrador já passou a rugosidade, possuem valores mais elevados de dureza. SOARES et al. (2008) e SANTOS Jr. et al. (2007) realizaram medidas de dureza e módulo de elasticidade através da técnica da indentação instrumentada em filmes de  $\text{TiO}_2$  produzidos empregando a oxidação anódica. Nesses dois trabalhos a dureza dos filmes apresenta valores maiores dos que os encontrados para o Ti em pontos próximos a superfície.

No caso da superfície jateada, que possui a superfície mais irregular com rugosidade  $R_a$  encontrada de  $(668 \pm 74)$  nm, a influência da rugosidade pode ser inferida a partir das barras de erro da curva de dureza da figura 20. Estas são as maiores dentre as obtidas pelos diferentes tratamentos superficiais empregados. Próximo a superfície o valor de dureza obtido foi de  $(1,55 \pm 0,7)$  GPa. Para a profundidade de contato de aproximadamente 1000 nm a dureza da superfície jateada tem seu valor máximo de  $(2,2 \pm 0,4)$  GPa. Para a profundidade de contato máxima a dureza atinge o valor de  $(2,1 \pm 0,1)$  GPa. É interessante notar que, conforme aumenta a profundidade de contato, diminuem as barras de erro. Isso indica que a influência da rugosidade da superfície diminui para maiores carregamentos, e conseqüentemente, para maiores profundidades. É interessante notar também que, para o Ti jateado, os valores de dureza estão abaixo do que aqueles encontrados para o Ti polido. Contudo, os tratamentos envolvendo jateamento podem introduzir tensões residuais compressivas e encruamento na superfície (JIANG et al., 2006; KOBAYASHI et al., 1998). Segundo MULTIGNER et al. (2009) o jateamento do Ti puro resulta em endurecimento da superfície. Era, portanto, esperado que a dureza da superfície jateada tivesse valores mais elevados. No entanto, devido à rugosidade da superfície e às limitações da técnica empregada, não é possível medir a dureza da superfície do Ti jateado com precisão. Métodos como os descritos por de SOUZA et al., (2006) podem ser utilizados para obter valores mais precisos de dureza e módulo de elasticidade para superfícies rugosas.

A superfície do Ti submetido ao tratamento alcalino apresentou os menores valores de dureza. Próximo a superfície ( $\sim 500$  nm) foi obtido o valor de  $(0,0187 \pm 0,006)$  GPa, que aumentou continuamente com a profundidade de contato até o valor máximo de  $(1,15 \pm 0,16)$  GPa. Segundo KOKUBO et. al. (2003; 2004) a espessura dos filmes de titanato de sódio, obtidas com os mesmos procedimentos empregados neste trabalho, é de 1 a  $1,5 \mu\text{m}$ . O valor de dureza obtido a uma profundidade de  $\sim 500$  nm pode ser uma estimativa razoável da dureza

do filme, uma vez que a profundidade em que foi realizada a medida corresponde a aproximadamente 33% da espessura do filme. O valor de dureza de  $(0,0187 \pm 0,006)$  GPa é muito baixo em comparação com a dureza do Ti polido para a mesma profundidade  $(2,72 \pm 0,20)$  GPa, representando apenas 0,7% desse valor. Resultados semelhantes foram obtidos por de SOUZA (2010).

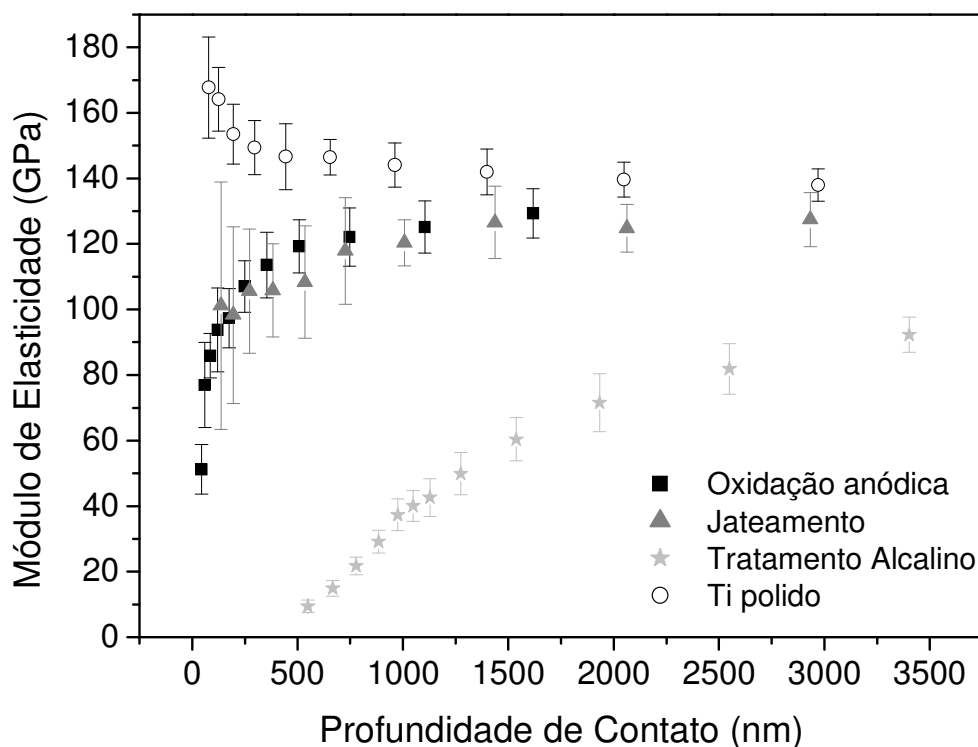


**Figura 20 - Gráfico de Dureza *versus* Profundidade de contato para as superfícies após os tratamentos.**

A figura 21 mostra o gráfico de módulo de elasticidade *versus* profundidade de contato para as superfícies submetidas aos tratamentos estudados no presente trabalho. Para facilitar a comparação os dados para o Ti de referência também foram adicionados neste gráfico. A partir dos resultados da figura 21 é possível verificar que todos os tratamentos superficiais empregados resultaram em alguma diminuição do módulo de elasticidade da superfície em relação ao Ti polido.

No caso das superfícies oxidadas, o módulo de elasticidade próximo a superfície foi de  $(86 \pm 7)$  GPa (profundidade de contato  $\sim 85$  nm), crescendo continuamente para  $(129 \pm 7)$  GPa. A redução do módulo de elasticidade, em relação ao módulo do Ti polido com mesma profundidade de contato, para pontos próximos a superfície foi de 46%. Os valores de módulo

de elasticidade de filmes obtidos sobre o Ti através da oxidação anódica por SOARES et al. (2008) e SANTOS Jr. et al. (2007) foram semelhantes aos obtidos neste trabalho.



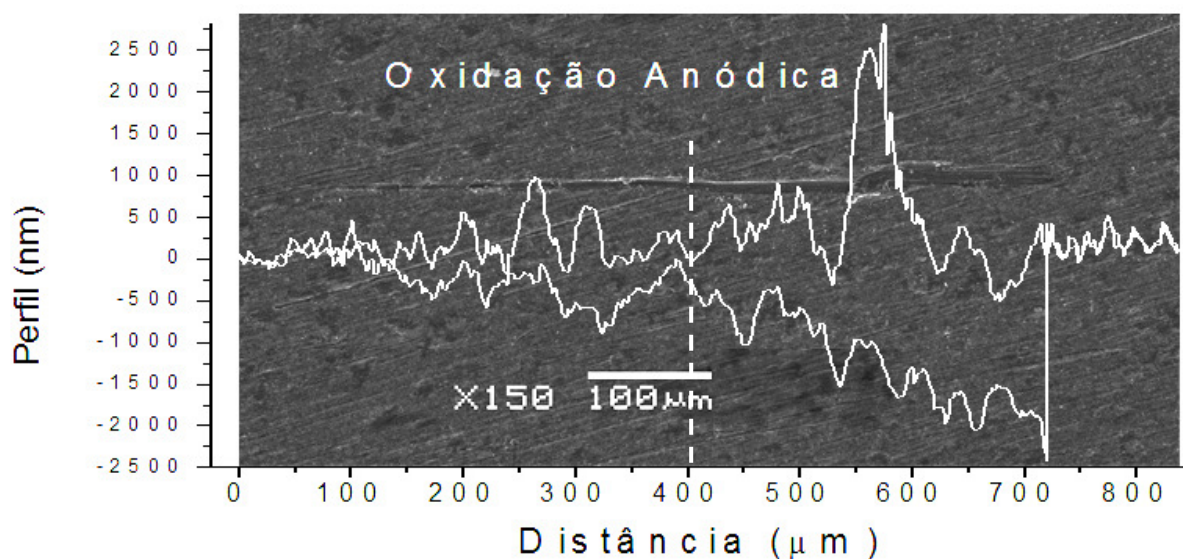
**Figura 21 - Gráfico de Módulo de Elasticidade versus Profundidade de contato para as superfícies após os tratamentos.**

O Ti submetido ao jateamento apresentou valores de módulo de elasticidade próximos aos encontrados para o Ti anodizado. Entretanto, para pontos próximos a superfície, o Ti jateado possui módulo com maior dispersão devido à topografia irregular de sua superfície. Para profundidades de contato de aproximadamente 136 nm o módulo de elasticidade do Ti jateado é de  $(101 \pm 37)$  GPa. Para profundidade de contato máxima esse valor passa a ser de  $(127 \pm 8)$  GPa. Para a profundidade de 136 nm a redução no módulo de elasticidade foi de 38%.

Os menores valores de módulo de elasticidade foram obtidos para o Ti submetido ao tratamento alcalino. Para uma profundidade de contato de ~500 nm o módulo de elasticidade foi apenas de  $(9 \pm 2)$  GPa. Esse valor representa apenas 5% do valor do módulo do Ti polido para mesma profundidade.

Segundo LIU et al. (2004) é interessante que o módulo de elasticidade do material empregado na fabricação de implantes seja o mais próximo possível do valor do osso (10 a 40 GPa). Essa proximidade de valores do módulo facilita a transferência de cargas funcionais entre implante e osso e ajuda a evitar danos ao tecido recuperado em torno do material. Do ponto de vista do desgaste, é importante que a superfície do implante possua dureza elevada para evitar que resíduos de abrasão gerados durante os carregamentos funcionais sejam liberados no organismo. Deste modo, é importante associar baixo módulo de elasticidade com valores elevados de dureza. Dentre as superfícies estudadas no presente trabalho, o Ti submetido à oxidação anódica apresentou essa associação de dureza e módulo de elasticidade.

A figura 22 mostra o perfil de riscamento para o Ti anodizado juntamente com a imagem de MEV correspondente ao risco. A uma distância de aproximadamente 400  $\mu\text{m}$  houve uma modificação no comportamento de deformação do composto filme+substrato. A partir desse ponto a penetração do indentador passou a crescer a uma taxa mais elevada do que a experimentada anteriormente. Observando o perfil de penetração da figura 22 juntamente com as imagens de MEV do risco da figura 23, é possível afirmar que a mudança no comportamento de penetração se deve a remoção do filme, sendo exposto o substrato, que passa a suportar integralmente o carregamento. A essa distância de aproximadamente 400  $\mu\text{m}$  é definida então a carga crítica de resistência ao risco do filme de  $\text{TiO}_2$  obtido através da oxidação anódica. Esse valor foi determinado como sendo de 190 mN.



**Figura 22 - Perfil representativo para risco produzido sobre a superfície oxidada acompanhada de sua imagem de microscopia. A linha tracejada marca o ponto de carga crítica do filme.**

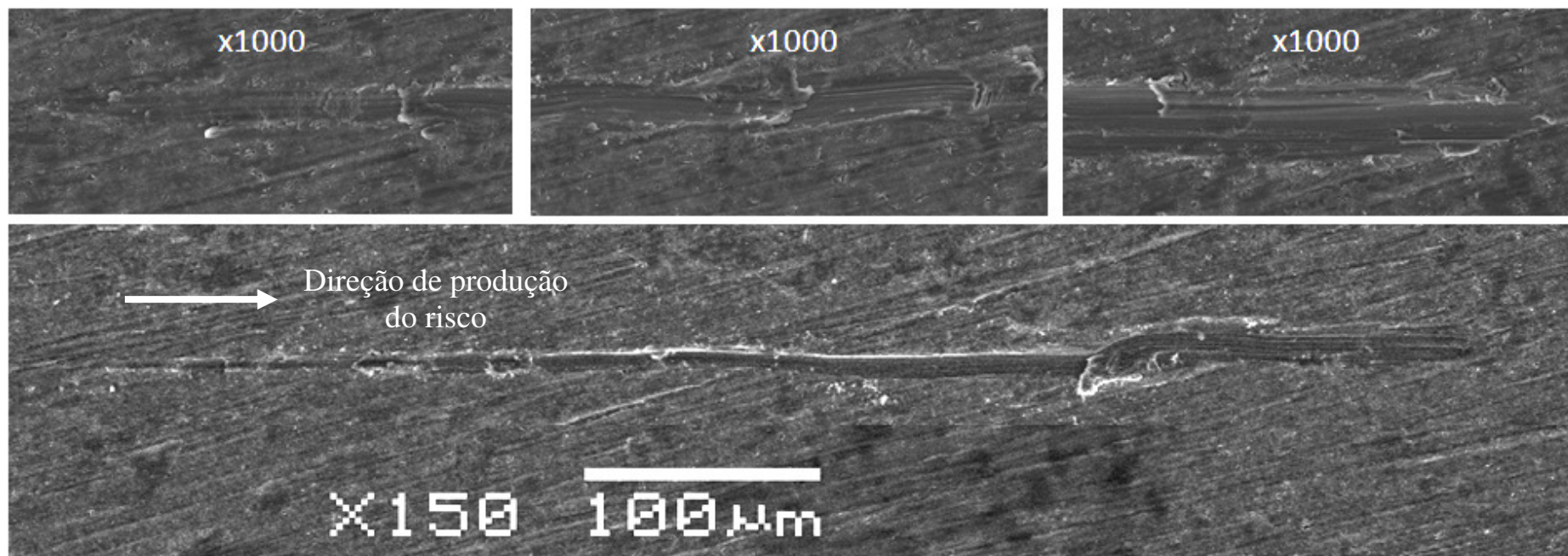
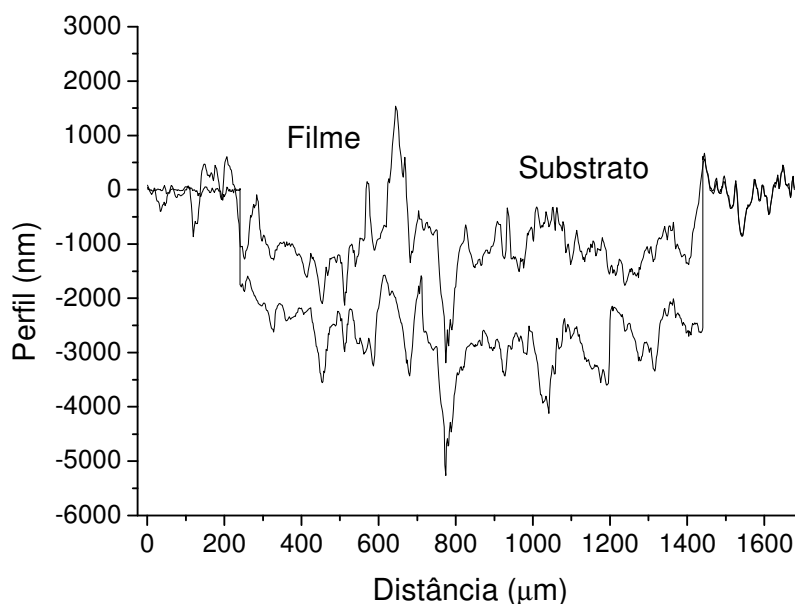


Figura 23 - Imagens de MEV de um risco produzido com carga crescente sobre o filme anódico de  $\text{TiO}_2$ . Em detalhe estão as imagens do início, meio e fim do risco.

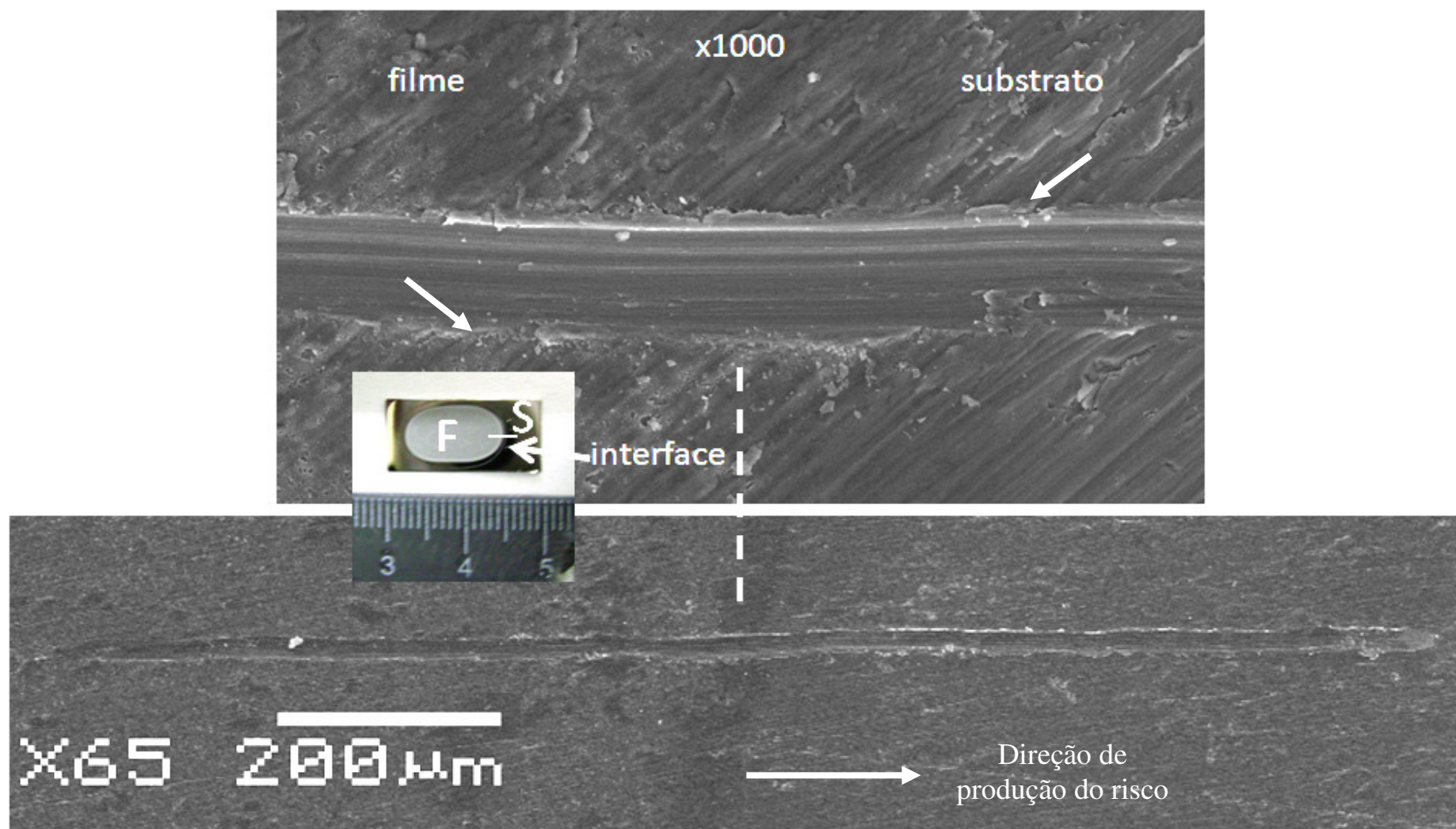
As figuras 24 e 25 mostram, respectivamente, o perfil do risco produzido com carga constante de 400 mN e suas imagens de MEV correspondentes para a superfície oxidada. A direção de produção do risco foi do filme para o substrato. Na figura 25, para um melhor entendimento de como foi realizado o teste de riscamento, está evidenciada uma imagem da amostra testada mostrando o filme (f), o substrato (s) e a região riscada (traço branco). A porção medial do risco ( $\sim 800 \mu\text{m}$ ) ficou localizada sobre a interface entre filme e substrato. É possível observar no perfil da figura 24 duas regiões com comportamentos de penetração diferenciados, sendo uma referente a porção coberta com o filme de  $\text{TiO}_2$ , e a outra referente ao substrato de Ti.

Observando as imagens de MEV da figura 25 é possível verificar que o risco produzido sobre o filme possui material lascado depositado ao longo da trilha. Na porção apenas sobre o substrato o material removido pelo indentador foi deformado e depositado nas bordas do risco. Estes resultados dos testes de riscamento indicam que o filme de  $\text{TiO}_2$  obtido possui maior dureza do que o substrato de Ti. No teste de indentação instrumentada, a dureza Ti é maior que a da superfície oxidada. É interessante lembrar que a dureza foi medida por indentação instrumentada na superfície polida, que apresenta maior encruamento, enquanto que os riscos foram feitos na lixada, o que resulta em valores diferentes para dureza.



**Figura 24 - Perfil de risco produzido com carga constante do filme para o substrato.**

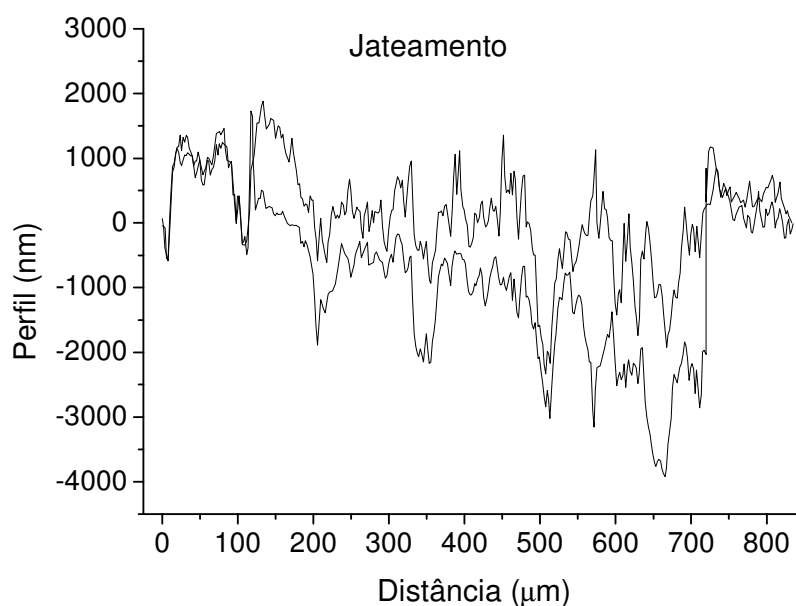




**Figura 25** - Imagens de MEV do risco produzido com carga constante do filme anódico para o substrato. Vista geral do risco com aumento de x65 e detalhe da interface com aumento de 1000x. Em detalhe está a imagem da amostra testada mostrando o filme (f), o substrato (s) e a região riscada (traço branco).



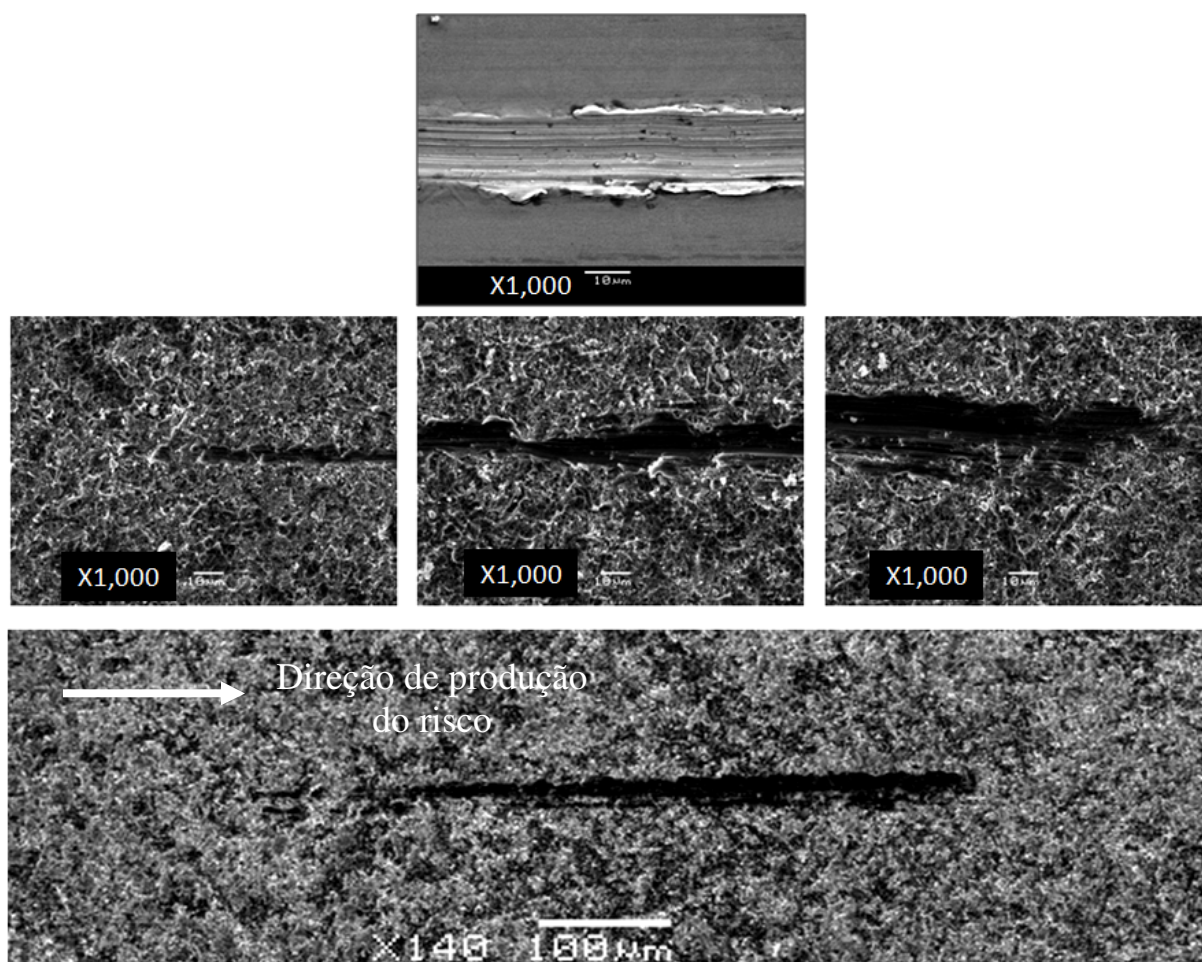
A figura 26 indica o perfil obtido através dos testes de riscamento realizados sobre o titânio jateado. A profundidade de penetração máxima obtida foi de aproximadamente  $2\mu\text{m}$ . A diferença entre a profundidade de penetração do indentador durante o carregamento e a profundidade residual para o Ti jateado é menor, se comparada com o perfil do risco sobre o Ti polido da figura 19, ou seja, há uma menor recuperação elástica da superfície jateada após o teste em comparação com a superfície polida. A diminuição da recuperação elástica é um indicativo de um comportamento menos dúctil da superfície do Ti após o jateamento.



**Figura 26 - Perfil de risco produzido com carga crescente sobre superfície jateada.**

A figura 27 mostra as imagens de MEV do risco produzido sobre a superfície do Ti jateado. No topo da figura 27 há uma imagem MEV do risco realizado no Ti polido para auxiliar na interpretação dos resultados. O comportamento mecânico do Ti polido quando riscado é dúctil com material removido depositado em ambos os lados da impressão deixada pelo indentador. No entanto, para a superfície jateada não é observada esse acúmulo de material ao lado do risco. Além disso, as marcas presentes no interior dos riscos são mais evidentes para a superfície jateada (figura 27). Isso é um indicativo que menos material foi deformado e depositado nas laterais do risco e mais material foi fraturado e arrastado pelo indentador para a superfície submetida ao jateamento. Deste modo é possível afirmar que a superfície do titânio após o jateamento apresenta alguma fragilização. Segundo MULTIGNER et al. (2009) a fragilização da superfície após o jateamento é devida à grande deformação plástica e às micro trincas geradas pela colisão das partículas abrasivas com grande energia

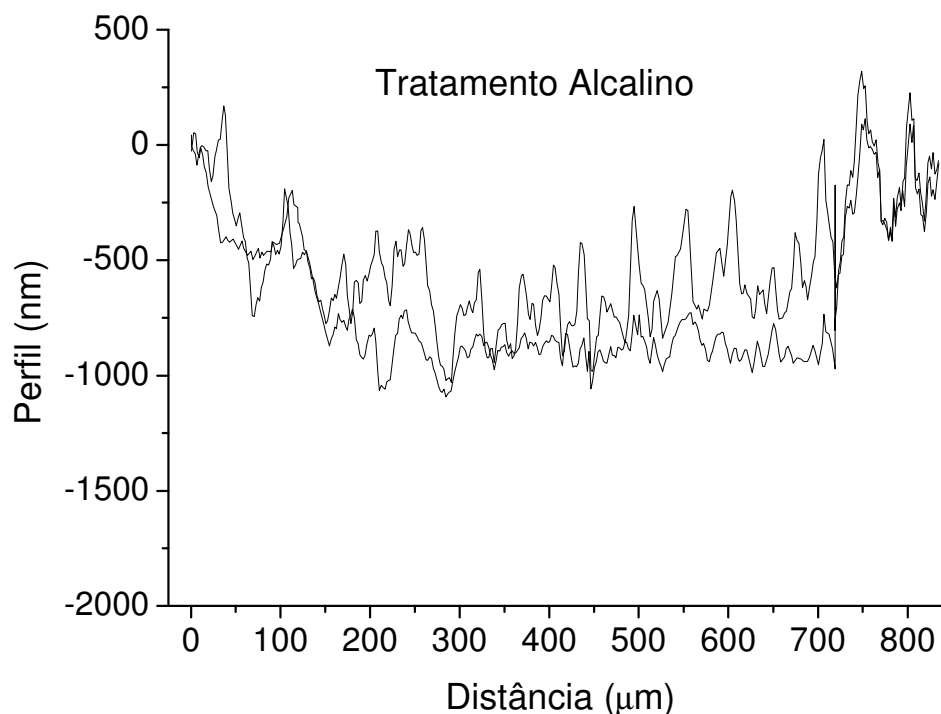
cinética. É possível observar também que o risco sobre a superfície jateada é mais estreito do que para a superfície polida. Assim, pode-se afirmar que o jateamento promove algum endurecimento da superfície. O impacto do material abrasivo sobre a superfície do material promove a ação de forças compressivas que são responsáveis pelo endurecimento superficial observado a partir dos testes de risco (GIL et al., 2007). Entretanto, as alterações promovidas nas propriedades mecânicas limitam-se apenas a superfície do material (GIL et al., 2007).



**Figura 27 - Imagens de MEV do risco produzido com carga crescente sobre superfície jateada. Em detalhe estão as imagens do início, meio e fim do risco. No topo está uma imagem de MEV de risco produzido sobre o Ti polido**

As figuras 28 e 29 mostram, respectivamente, o perfil do risco produzido com carga crescente de 0 até 10 mN sobre o Ti submetido a tratamento alcalino e suas imagens de MEV correspondentes. A utilização de uma carga máxima de riscamento inferior aquelas utilizadas nos demais riscos produzidos com carga crescente neste trabalho (400 mN) foi baseada nos resultados de dureza obtidos através da técnica da indentação instrumentada. Esses resultados demonstraram que o filme de titanato de sódio obtido através do tratamento alcalino possui

baixa dureza. A realização do teste de riscamento com cargas maiores impediria a visualização do comportamento do filme em questão.



**Figura 28 - Perfil de risco produzido com carga crescente sobre Ti após o tratamento alcalino.**

A partir das imagens de MEV da figura 29 é possível verificar que o filme de titanato de sódio é facilmente quebrado e retirado de sobre o substrato. Mesmo para os menores carregamentos que são aplicados no início do risco (detalhe a esquerda na figura 29) é possível observar que material do filme foi retirado. A profundidade máxima de penetração alcançada foi de aproximadamente 900 nm. A uma distância de aproximadamente 300  $\mu\text{m}$  ocorre uma modificação no comportamento de penetração no perfil da figura 28. É possível observar na imagem do risco completo da figura 29 que, aproximadamente na região indicada pelo perfil da figura 28 passam a existir muitos fragmentos do filme ao longo da trilha. Tendo como base essas informações foi definida então a carga crítica de resistência ao risco do filme de titanato de sódio. Esse valor foi determinado como sendo de 3 mN.

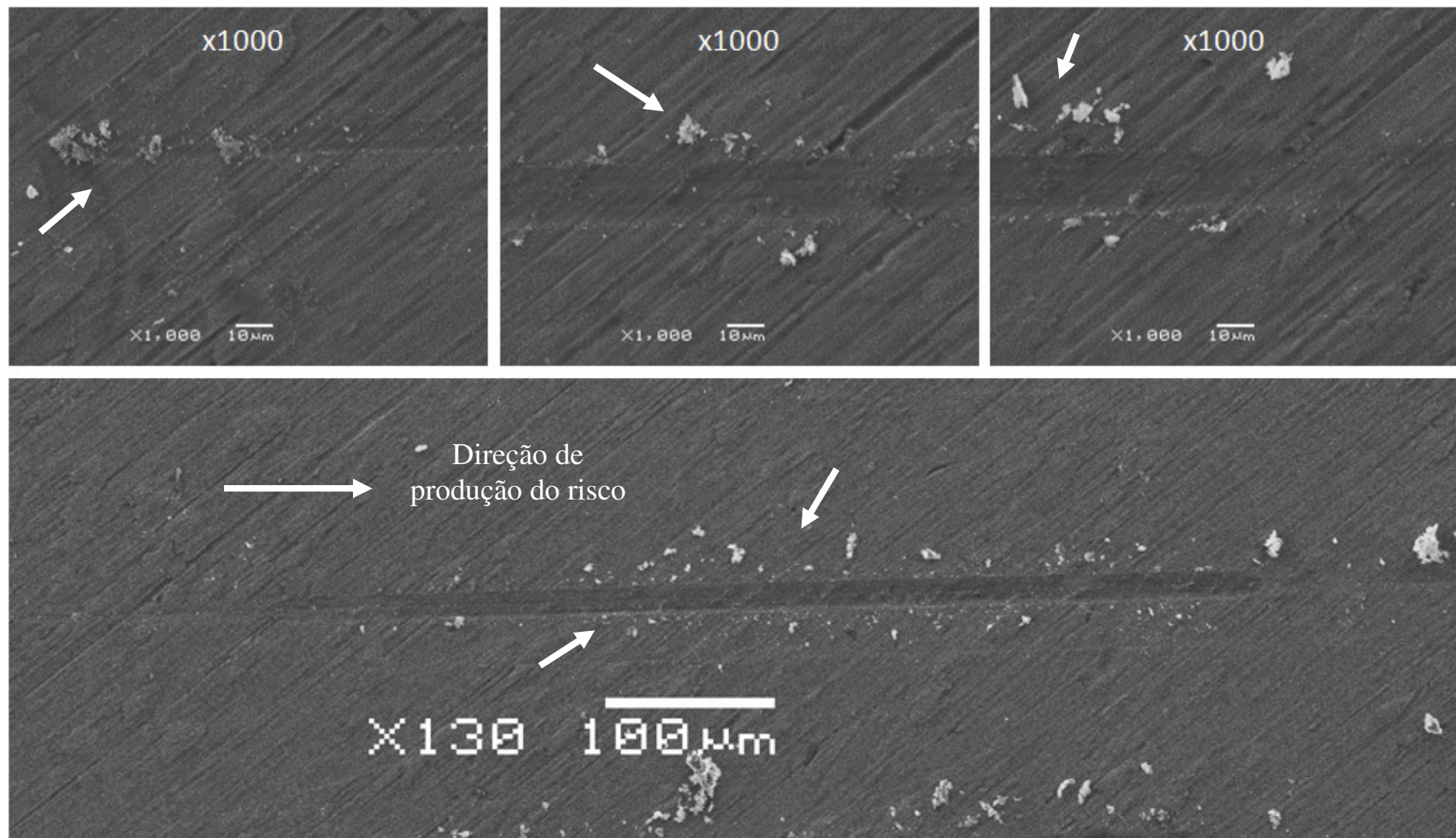


Figura 29 - Imagens de MEV de risco produzido com carga crescente sobre o Ti após o tratamento alcalino. Em detalhe estão as imagens do início, meio e fim do risco.

O valor obtido para a carga crítica de resistência ao risco do filme de titanato de sódio representa apenas 1,58% do valor encontrado para o filme de  $\text{TiO}_2$  obtido através da oxidação anódica.

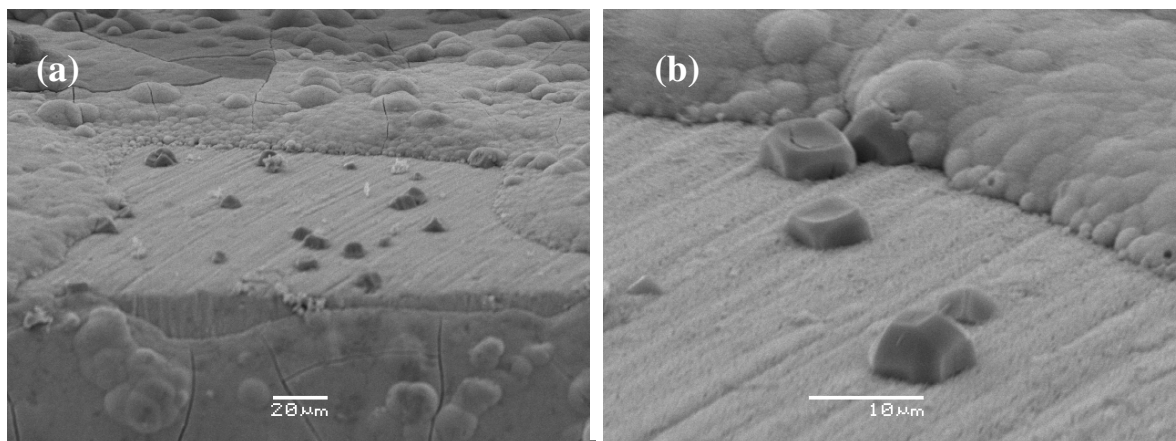
Com base nos dados obtidos através das medidas de dureza, módulo de elasticidade e dos testes de riscamento é possível afirmar que o Ti submetido a oxidação anódica apresentou os resultados que melhor atendem os requisitos de elevada dureza e baixo módulo de elasticidade para a aplicação biomédica. Em seguida é possível classificar o jateamento e por último, com os menores valores de dureza e resistência ao risco, o tratamento alcalino.

#### 4.4 BIOATIVIDADE

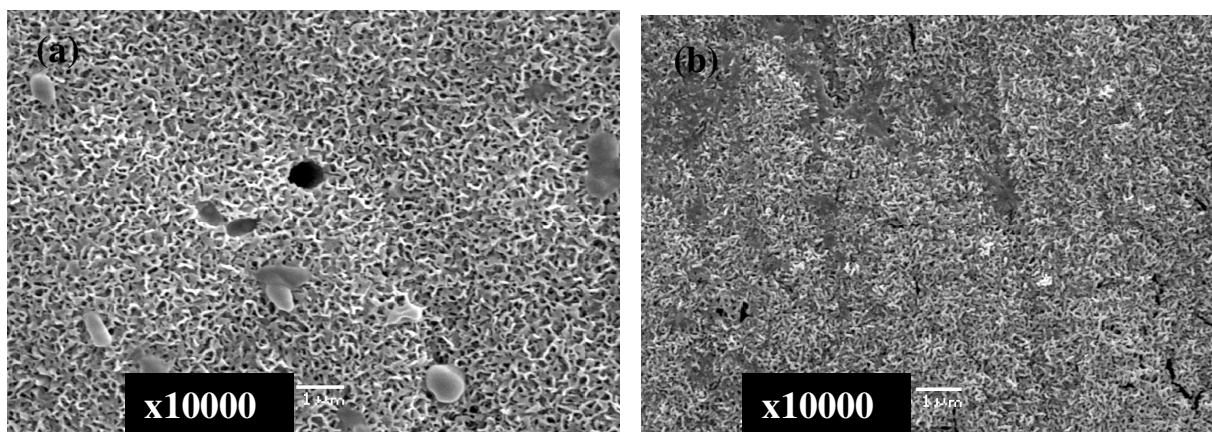
A figura 30 mostra imagens de MEV referentes às superfícies submetidas ao tratamento alcalino e imersas em SBF durante 28 dias, Pode-se observar que uma camada foi formada sobre a superfície, mas esta não é uniforme. Comparando a morfologia da camada formada com outros trabalhos (JONASOVA et al., 2002; YANG et al, 2004, CUI et al., 2008) pode-se concluir que esta corresponde a uma camada de apatita. Na figura 30b, que é referente a uma ampliação de uma região da figura 30a, observa-se uma pequena região onde essa camada não foi formada. Nota-se nesta região a presença de pequenos precipitados. Na figura 31, as imagens de MEV mostram uma região com aumento de 10000x da camada formada sobre a superfície do material submetido ao tratamento alcalino (figura 31a) e outra com tratamento alcalino seguido de tratamento térmico. Observando com detalhes as regiões da amostras com tratamento alcalino (figura 31a) e térmico (figura 31b) pode-se notar que o tratamento térmico muda a porosidade da hidroxiapatita formada, diminuindo-a, ou em outras palavras, tornando-a mais densa. Esse resultado pode ser mais bem visualizado observando o difratograma de Raios-X da figura 32.

O difratograma de Raios-X da figura 32, referente ao Ti submetido ao tratamento alcalino seguido de tratamento térmico, mostra que novas fases foram formadas após o teste de bioatividade *in vitro*. Após o período de imersão durante 28 dias em SBF a 37°C, pode-se observar na figura o aparecimento de um novo pico correspondente a apatita.





**Figura 30 - Imagens de MEV mostrando morfologia do titânio metálico submetido a tratamento alcalino (a) SBF – 28 dias (b) detalhe da região evidenciando precipitados.**



**Figura 31 - Imagens de MEV mostrando a morfologia do titânio metálico após teste de bioatividade durante 28 dias (a) tratamento alcalino (b) tratamento alcalino + tratamento térmico.**

Pode-se observar que a formação da apatita foi predominante na superfície que foi submetida ao tratamento térmico. Comparando os dois espectros é possível observar que o filme de titanato de sódio não é mais visível no espectro (b), indicando que a nova camada formada é espessa. Este resultado é visível na reflexão (221) detectada para o ângulo  $2\theta = 40.37^\circ$  e uma pequena quantidade em  $35,2^\circ$ . O método de refinamento de Rietveld confirma a formação da apatita nestas amostras. Essa nucleação se inicia quando os íons de  $\text{Na}^+$  da superfície do titânio reagem com os íons de  $\text{H}_3\text{O}^+$  da solução SBF e formam os grupos  $\text{Ti-OH}$ . Estes grupos são os responsáveis pela formação da apatita (WEI et al., 2002; KOKUBO, 1991). Os núcleos de apatita crescem consumindo os íons de Ca e P da solução SBF resultando na formação de uma camada uniforme de apatita sobre a superfície de Ti. Este processo de formação da apatita envolve interações eletrostáticas entre a superfície do metal e íons específicos contidos na solução SBF (KOKUBO et al., 1996).

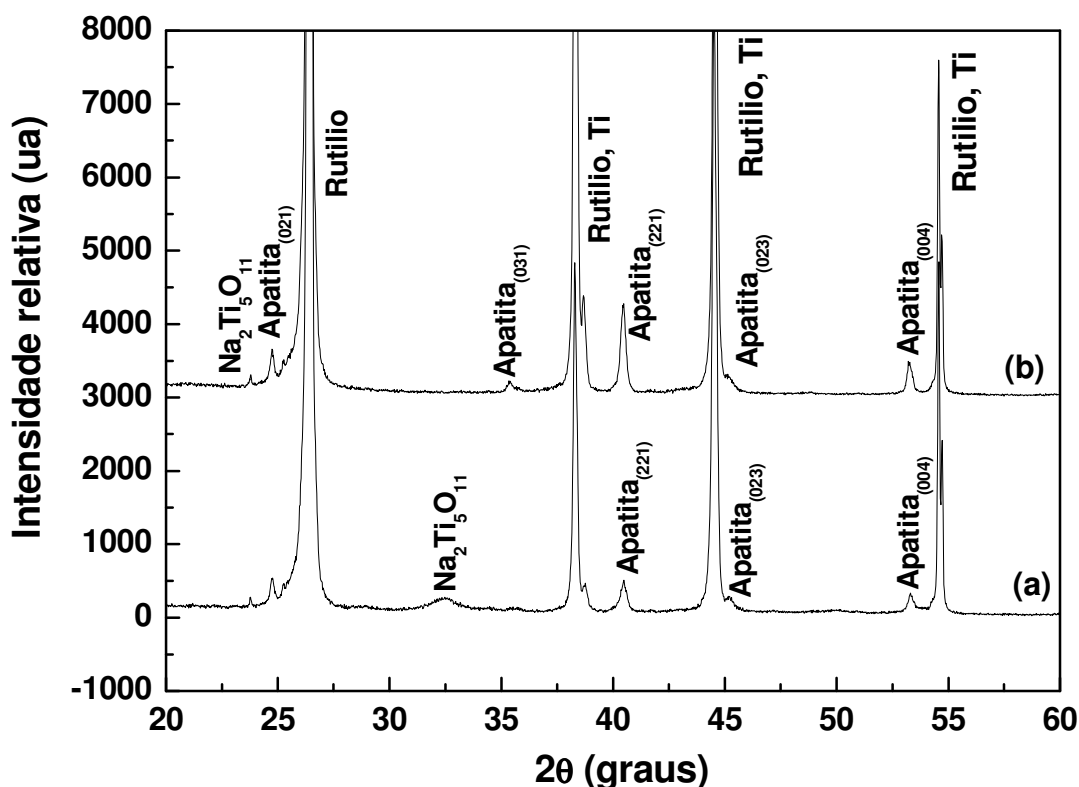
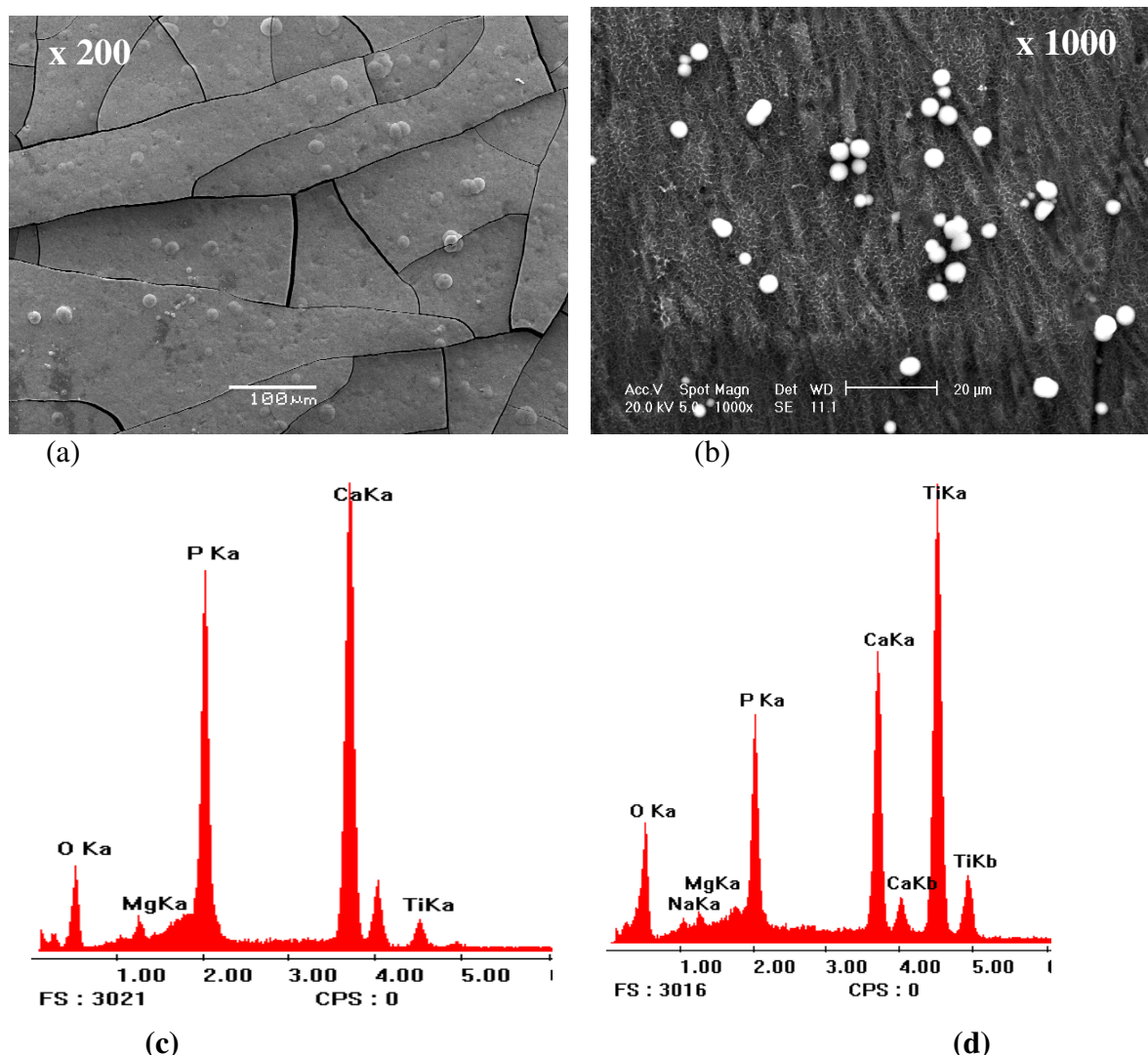


Figura 32 - Difratoograma de Raios-X mostrando as fases cristalográficas presentes sobre o titânio metálico imerso em SBF: (a) tratamento alcalino (b) tratamento alcalino+tratamento térmico.

Para testar o grau de bioatividade dessas superfícies, um novo conjunto de amostras foram submetidas aos testes de bioatividade com tempos mais curtos. Na figura 33 estão mostradas as imagens de MEV e espectros de EDS da superfície após 3 dias e 28 dias (para comparação) de imersão em SBF. Pode-se observar a nucleação de pequenos núcleos arredondados sobre a superfície (fig. 33b). Tais núcleos correspondem a hidroxiapatita (fig. 33d).

Comparando os dois espectros pode-se observar que naquele correspondente a figura 33a, o pico do Ti é bem pequeno, pois toda a superfície está coberta com uma camada de apatita (fosfato de cálcio) (fig. 33c) enquanto que no espectro de EDS correspondente a imagem da figura 33b, o pico de Ti é alto, mostrando a presença de pequena quantidade de apatita (fig. 33d). Pode-se também observar a presença do sódio, proveniente provavelmente, do tratamento alcalino. Devido à observação da nucleação da apatita neste curto período de tempo, os testes de bioatividade nas demais superfícies foram realizados em um tempo mais curto, sete dias.



**Figura 33 - Imagens de MEV mostrando morfologia do titânio metálico após teste de bioatividade (a) 28 dias (b) 3 dias e os resultados de EDS correspondentes (c) e (d).**

As análises feitas nas demais superfícies submetidas aos testes de bioatividade *in vitro* não apresentaram resultados positivos. Imagens de MEV não mostraram diferenças entre as morfologias das superfícies antes e após os testes de imersão em SBF durante sete dias, isto é não foi formada uma nova camada sobre essas superfícies. Esses resultados podem indicar que pode ter havido problemas na preparação da solução SBF e na realização dos testes de bioatividade *in vitro*. Ou então, no caso particular da superfície jateada, a presença da alumina pode ter inibido as reações entre o meio e a superfície de forma que o tempo de imersão de 7 dias não foi suficiente para a nucleação da apatita. Com relação a superfície oxidada, observou-se após o processo de anodização, uma pequena quantidade de anatásio. YANG et al. (2204) compararam o comportamento bioativo de filmes anódicos submetidos a tratamento térmico e verificaram que esse tratamento favorece a nucleação da fase rutilo e aumenta a



quantidade da fase anatásio. Após testes em SBF, verificaram que a nucleação da camada de apatita foi acelerada (menos tempo de imersão) na presença das fases anatásio e rutilo. CUI et al. (2008), investigaram o efeito da fase rutilo na nucleação da apatita, produzido apenas pelo processo de oxidação anódica e verificaram também o efeito favorável desta fase na nucleação da apatita. Dessa forma pode-se concluir que a camada de apatita não se formou sobre a superfície oxidada em NaOH deste trabalho devido ou ao tempo curto de imersão em SBF e/ou devido a ausência da fase rutílio, uma vez que vários trabalhos evidenciam que esta fase favorece a nucleação da apatita produzindo uma camada compacta que cobre toda a superfície do material oxidado.

## 1.

**5 CONCLUSÃO**

O presente estudo possibilitou a avaliação das três diferentes modificações na superfície do titânio comercialmente puro, grau 2, com a intenção de torná-lo bioativo; sendo estas, a oxidação anódica, o jateamento e o tratamento alcalino.

Quanto à morfologia, é possível afirmar que as superfícies jateadas tendem proporcionar a osseointegração através da boa ancoragem mecânica conferida pela rugosidade e morfologia irregular. As superfícies que passaram pela oxidação anódica ou pelo tratamento alcalino, apresentam macro-rugosidade mais organizada e micro-rugosidade formada pelos poros. Essas características são importantes para a osseointegração.

Com respeito à composição química e as fases cristalinas, é possível afirmar que no caso das superfícies jateadas, estes parâmetros também são influenciadas pelo processo de tratamento. No entanto, a presença da alumina na superfície do Ti é um fator que contribui negativamente para bioatividade. Para superfícies modificadas através da oxidação anódica foi verificada a presença da fase cristalina do anatásio, que possui uma estrutura favorável a nucleação da apatita, sendo este um indicativo de sua bioatividade. O Ti submetido ao tratamento alcalino também apresentou, em sua superfície, uma estrutura cristalina e composição química favoráveis a nucleação de apatita. Em vista disso, é possível dizer que estes dois últimos tratamentos superficiais citados possuem propriedades mais apropriadas para a osseointegração do que o jateamento.

Em relação às propriedades mecânicas, todos os tratamentos superficiais empregados resultaram em alguma diminuição do módulo de elasticidade da superfície. O caso mais notório desse resultado foi o apresentado pelo Ti submetido ao tratamento alcalino. Para esse caso, o módulo de elasticidade e também a dureza, apresentaram grande redução. Isso se deve a natureza do recobrimento produzido, que possui propriedades mecânicas bem inferiores do que as do Ti. Deste modo, é possível afirmar que o tratamento alcalino proporciona propriedades mecânicas menos compatíveis com a aplicação do Ti na área biomédica. No caso do jateamento, a dureza e o módulo de elasticidade apresentaram redução. Isso indica que certa fragilização da superfície ocorreu após o tratamento. O maior aumento da dureza entre as superfícies tratadas foi obtido para o Ti após a oxidação anódica. Resultados dos

testes de riscamento indicam que o filme de  $\text{TiO}_2$  obtido possui maior dureza do que o substrato de Ti. No teste de indentação instrumentada, a dureza Ti é maior que a da superfície oxidada. É interessante lembrar que a dureza foi medida por indentação instrumentada na superfície polida, que apresenta maior encruamento, enquanto que os riscos foram feitos na lixada, o que resulta em valores diferentes para dureza. Estes resultados indicam que a oxidação anódica proporciona melhores propriedades mecânicas para a aplicação do Ti como implante.

Quanto à bioatividade avaliada através dos testes *in vitro*, apenas o Ti submetido ao tratamento alcalino apresentou a nucleação de apatita em sua superfície após imersão em SBF. Era esperado que o Ti tratado através da oxidação anódica apresentasse resultados semelhantes, tendo em vista as propriedades observadas para esse tratamento no presente trabalho. Contudo, problemas com a preparação da solução SBF, ausência da fase rutilo ou o tempo curto de imersão podem ter conduzido a esse resultado.

Com base em todas as propriedades das superfícies estudadas no presente trabalho, é possível concluir que os resultados mais expressivos quanto as propriedades mecânicas foram obtidos para o Ti submetido a oxidação anódica.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Teste de bioatividade utilizando solução simuladora de fluido corpóreo (SBF) após os tratamentos de oxidação anódica + tratamento térmico;
- Jateamento: Estudar a influência do ataque ácido das propriedades mecânicas das superfícies jateadas
- Estudar a morfologia, estrutura cristalina e propriedades mecânicas de superfícies modificadas através de ataque ácido.
- Utilizar modelos analíticos para auxiliar na avaliação das propriedades mecânicas das superfícies estudadas.
- Oxidação anódica: crescimento de filme de óxido de titânio utilizando outros eletrólitos que proporcionem melhores resultados de bioatividade

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ALBREKTSSON, T.; WENNERBERG, A.; Int J Prosthodont, v.17, p. 544–64, 2004.

ALBREKTSSON, T.; BRANEMARK, P-I.; HANSSON, H-A.; LINDSTROM, J.; Acta Orthop Scand, v. 52, p. 155–170, 1981.

ANSELME K.; Biomaterials, v. 21, p. 667-681, 2000.

APARICIO, C.; JAVIER, F. G.; FONSECA, C.; BARBOSA, M.; PLANELL, J. A.; Biomaterials, v. 24, p. 263 – 273, 2003.

ASTM F67:06 - Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications.

BANNON, B. P. e MILD, E. E. (1983) **Titanium alloys for biomaterial application: an overview, titanium alloys in surgical implants**, ASTM STP 796, in H.A. Luckey and F. Kubli Jr. (Eds). American Society for Testing and Materials, pp.7–15.

BERGLUNDH, T.; ABRAHAMSSON, I.; LANG, N. P.; LINDHE, J.; Clin Oral Impl Res, v. 14, p. 251–262, 2003.

BEST, S. M.; PORTER, A. E.; THIAN, E. S.; HUANG, J.; Journal of the European Ceramic Society, v. 28, p. 1319-1327, 2008.

BHUSHAN, B.; GUPTA, B. K.; **Handbook of Tribology: Materials, Coatings and Surfaces Treatments**. New York: McGraw-Hill, 1991.

BHUSHAN B.; **Nanomechanical Properties of Solid Surfaces and Thin Films**. In: BHUSHAN B. (Ed.). Handbook of Micro/Nano Tribology. Boca Ratón: CRC Press, 1999.

BIGERELLE, M.; ANSELME, K.; NOEL, B.; RUDERMAN, I.; HARDOUIN, P.; IOST, A.; Biomaterials, v. 23, p. 1563-1577, 2002.

BOLSHAKOV, A.; PHARR, G.M.; J. Mater. Res., v. 13, p. 1049–1058, 1998.

BRANEMARK, P-I.; **Introduction to osseointegration, in Tissue Integrated Prosthesis. Osseointegration in Clinical Dentistry.** BRANEMARK P-I, ZARB GA, ALBREKTSSON T, eds: Quintessence: Berlin, 1985:11–76

BRANEMARK, P-I.; HANSSON, B-O.; ADELL, R.; BREINE, U.; LINDSTROM, J.; HALLE'N, O.; OHMAN, A.; Scand J PlastReconstr Surg, v. 16, p.16–21, 1977.

BRUNETTE, D. M.; TENGVALL, P.; TEXTOR, M.; THOMSEN, P.; in Titanium in medicine, Springer, p.232 (2001).

BRUNSKI, J. B.; (2004) IN B.D. RATNER, A.S. HOFFMAN, F.J. SCHOEN AND J.E. LEMONS (Eds). **Biomaterials Science – An Introduction to Materials in Medicine**, San Diego: Elsevier Academic Press, pp.137–153.

BULYCHEV, S. I.; ALEKHIN, V. P.; SHORSHOROV, M. K.; TERNOVSKII, A. P.; SHNYREV, G. D. *Zavodskaya Laboratoriya.*, v. 41, p. 1137–1140, 1975.

BUSER, D.; BROGGINI, N.; WIELAND, M.; SCHENK, R. K.; DENZER, A. J.; COCHRAN, D. L.; HOFFMANN, B.; LUSSI, A, STEINEMANN, S. G.; J Dent Res, v. 83, p. 529–533, 2004.

CAI, Q.; PAULOSE, M.; VARGHESE, O. K.; GRIMES, C. A.; J. Mater. Res. V. 20, p. 230, 2005.

CALLISTER, W. D., **Materials Science and Engineering: an introduction.** New York: John Willey & Sons, 2001.

CHOI, J.; WEHRSPORN, R. B.; LEE, J.; GOSELE, U.; Electrochimica Acta, v.49, p. 2645, 2004.

DAVIES, J. E.; Int J Prosthodont, v. 11, p. 391–401, 1998.

DE BROGLIE, L. V. P. R.; Annales de Physique, v. 3, p. 22, 1925.

DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G.; **Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras : Materiais Poliméricos, Metálicos e Semicondutores.** Porto Alegre: EDIPUCRS, 2007.

de SOUZA, G. B.; FOERSTER C. E.; da SILVA, S. L. R.; LEPIENSKI, C. M.; Materials Research, v. 9, p. 159-163, 2006.

de SOUZA, G. B.; **Caracterizações Físicas, Químicas e de Bioatividade de Superfícies de Titânio Modificadas para Aplicação Biomédica**. Curitiba, 2010. Tese (Doutorado), Curso de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais, Universidade Federal do Paraná.

DINIZ, M. G.; SOARES, G. A.; COELHO, M. J.; FERNANDES, M. H.; Journal of Materials Science – Materials in Medicine, v. 13, p. 421-432, 2002.

DOERNER, M. F.; NIX, W. D.; Journal of Materials Research, v.1, p. 601-609, 1986.

ELLINGSEN, J. E.; JOHANSSON, C. B.; WENNERBERG, A.; HOLMÉN, A.; Int J Oral Maxillofac Impl, v. 19, p. 659-666, 2004.

ESPOSITO, M.; HIRSCH, J. M.; LEKHOLM, U.; THOMSEN, P.; Etiopathogenesis. Eur J Oral Sci, v. 106, p. 721-764, 1998.

ESPOSITO, M.; COULTHARD, P.; THOMSEN, P.; WORTHINGTON, H. V.; Eur J Prosthodont Restor Dent, v.13, p. 15-31, 2005.

FISCHER-CRIPPS, A. C.; Nanoindentation. New York: Springer-Verlag, 2004.

GAONA, M.; LIMA, R. S.; MARPLE, B. R.; Materials Science and Engineering A, v. 458, p. 141–149, 2007.

GERMANIER, Y.; TOSATTI, S.; BROGGINI, N.; TEXTOR, M.; BUSER, D.; Clin Oral Impl Res, v.17, p. 251–257, 2006.

GUEHENNEC, L. L.; SOUEIDAN, A.; LAYROLLE, P.; AMOURIQ, Y.; Dent Mater, v. 23, p. 844-854, 2007.

GUEHENNEC, L. L.; LOPEZ-HEREDIA, M-A.; ENKEL, B.; WEISS, P.; AMOURIQ, Y.; LAYROLLE, P.; Acta Biomaterialia, v. 4, p. 535-543, 2008.

GUINEBRETIERE, R.; **X-ray diffraction by polycrystalline materials**. London: Iste, 2007.

GIL, F. J.; PLANELL, J. A.; PADRÓS, A.; APARICIO, C.; Dental Materials, v. 23 p. 486-491, 2007.

HAMILTON, G. M.; Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, v. 197 C, p. 53, 1983.

HAY, J. L.; PHARR, G. M.; Instrumented Indentation Testing. Materials Park, OH: ASM International, p. 232-243, 2000.

HELMUS, M. N.; TWEDEN, K.; **Materials Selection**, In: Encyclopedic Handbook of Biomaterials and Bioengineering, Part A, Vol.1, pp.27-59, 1995.

HENCH L.L., O. ANDERSSON O., **Bioactive glass**, in: L.L. Hench, J. Wilson (Eds.), An Introduction to Bioceramics, World Scientific, Singapore, 1993, pp. 41–62.

HENDRIX, B. C.; Journal of Materials Research, v. 10, p. 255–257, 1995.

JACKSON, M. J.; AHMED, W.; BALAZIC, M.; KOPAC, J.; Int. J. Nano and Biomaterials, v.1, p. 3-34, 2007.

JIANG, X. P.; WANG, X. Y.; LI, J. X.; LI, D. Y.; MAN, C. S.; SHEPARD, M. J.; ZHAI, T.; Materials Science and Engineering A, v. 429, p. 30-35, 2006.

JOSANOVA, L.; MÜLLER, F.A.; HELEBRANT, A.; STRNAD, J.; GREIL, P.; Biomaterials, v. 23, p. 3095-3101, 2002.

KAHN, H.; **Análise por Difração de Raios-X**. São Paulo: USP, 2003.

KIM, H. M.; MIYAJI, F.; KOKUBO, T.; NAKAMURA, T.; J. Biomed. Mater. Res. v. 32, p. 409-417, 1996.

KIM, H. M.; MIYAJI, F.; KOKUBO, T.; NAKAMURA, T. J.; Ceram. Soc. Jpn., v. 105, p. 111, 1997.

KIM, H. M.; MIYAJI, F.; KOKUBO, T.; J. Mater. Sci. Mater. Med., v. 8, p. 341-347, 1997.

KING, R. B.; International Journal of Solids and Structures, v. 23, p. 1657-1664, 1987.



KOBAYASHI, M.; MATSUI, T.; MURAKAMI, Y.; International Journal of Fatigue, v. 20, p. 351-357, 1998.

KOKUBO, T.; Biomaterials, v. 12, p. 155-163, 1991.

KOKUBO, T.; MIYAJI, F.; KIM, H. M.; NAKAMURA, T.; J. Amer. Ceram. Soc., v. 79, p. 1127, 1996.

KOKUBO, T.; Acta Materialia, v. 46, p. 2519-2527, 1998.

KOKUBO, T.; KIM, H. M.; KAWASHITA, M.; Biomaterials, v. 24, p. 2161-2175, 2003.

KOKUBO, T.; KIM, H. M.; KAWASHITA, M.; NAKAMURA, T.; Journal of Materials Science: Materials in Medicine, v. 15, p. 99-107, 2004.

KOKUBO, T.; TAKADAMA, H.; Biomaterials, v. 27, p. 2907-2915, 2006.

KORKUSUZ, P.; KORKUSUZ F.; **Hard Tissue – Biomaterial Interactions**, in: YASZEMSKI M. J. et. al. (ed) Biomaterials in Orthopedics, Marcel Dekker, 2004, p. 1-40.

LAUER, G.; WIEDMANN-AL-AHMAD, M.; OTTEN, J.E.; HUBNER, U.; SCHMELZEISEN, R.; SCHILLI, W.; Biomaterials, v. 22, p. 279-809, 2001.

LAWN, B. R.; WIEDERHORN, S. M.; ROBERTS, D. E.; Journal of Materials Science, v. 19, p. 256, 1984.

LEE, B.H.; KIM, Y. D.; SHIN, J. H.; LEE, K. H.; J. Biomed. Mater. Res., v. 61, p. 466, 2002.

LEGEROS, R. Z.; LEGEROS, J. P.; **Dense hydroxyapatite**, in: L.L. Hench, J. Wilson (Eds.), An Introduction to Bioceramics, World Scientific, Singapore, 1993, p. 139–180.

LI, X.; BHUSHAN, B.; Thin Solid Films, v. 315, p. 214-221, 1998.

LI, Y.; ZOU, S.; WANG, D.; FENG, G.; BAO, C.; HU, J.; Biomaterials, v. 31, p. 3266–3273, 2010.

LIU, X.; CHU, P. K.; DING, C.; Materials Science and Engineering R, v. 47, p. 49-121, 2004.

LONG, M.; RACK, H. J.; Biomaterials, v. 19, p.1621, 1998.

LOUBET, J.L.; GEORGES, J.M.; MARCHESINI, O.; MEILLE, G. Journal of Tribology (Trans. ASME), v. 106, p 43-48, 1984.

LÜTJERING, G.; WILLIAMS, J. C.; **Titanium**, (2003) Berlin: Springer-Verlag.

MAEX, K.; BAKLANOV, M. R.; SHAMIRYAN, D.; IACOP, F.; BRONGERSMA, S. H.; YANOVITSKAYA, Z. S.; v. 93, p. 8793–8841, 2003.

MALISKA, A. M.; **Microscopia eletrônica de Varredura**. Florianópolis: UFSC, 2003.

MÄNDL, S.; SADER, R.; THORWARTH, G.; KARUSE, D.; ZEILHOFER, H. F.; HORCH, H. H.; RAUSCHENBACH, B.; Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B, v. 206, p. 517–521, 2003.

MIYAYAMA, M.; KOUMOTO, K.; YANAGIDA, H.; **Engineering properties of single oxides**, in: S. J. Schneider (Ed.), Engineered materials handbook, 4-ceramic and glasses, ASM International, Material spark, OH, 1991, p.748–757.

MÜLLER, L.; MÜLLER, A. F.; Acta Biomaterialia, v.2, p. 181-189, 2006.

MULTIGNER, M.; FRUTOS, E.; MERA, C. L.; CHAO, J.; GONZALÉZ-CARRASCO, J. L.; Surface & Coatings Technology, v. 203, p. 2036-2040, 2009.

MUSTAFA, K.; WENNERBERG, A.; WROBLEWSKI, J.; HULTENBY, K.; LOPEZ, B. S.; ARVIDSON, K.; Clin Oral Impl Res, v. 12, p. 515–525, 2001.

NIINOMI, M.; Materials Science and Engineering A, v. 243, p. 231, 1998..

NIINOMI, M.; Metallurgical and Materials Transactions, v. 33A, p. 477, 2002.

NISHIGUCHI, S.; NAKAMURA, T.; KOBAYASHI, M.; KIM, H.; MIYAJI, F.; KOKUBO, T.; *Biomaterials*, v. 20, p. 491–500, 1999.

OGDEN, H. R.; in: A. H. CLIFFORD A. H. (Ed.), **Rare Metals Handbook**, **Rinhdd Publishing Corporation**, Chapman & Hall Ltd., London, (1961) 559-579.

OLIVER, W. C.; PHARR, G. M.; *Journal of Materials. Research*, v. 7, p. 1564–1583, 1992.

PAZOS, L.; CORENGIA, P.; SVOBODA, H.; *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v. 3, p. 416–424, 2010.

PHARR, G.M.; OLIVER, W.C.; BROTZEN, F. R.; *Journal of Materials. Research*, v. 7, p. 613–617, 1992.

PULEO, D. A.; THOMAS, M. V.; *Implant surfaces. Dent Clin N Am*, v. 50, p. 323–338, 2006.

RACK, H. J.; QAZI, J. I.; *Materials Science and Engineering C*, v. 26, p. 1269, 2006.

RAVELINGIEN, M.; HERVENT, A-S.; MULLENS, S.; LUYTEN, J.; VERVAET, C.; REMON, J. P.; *Applied Surface Science*, v. 256, p. 3693-3697, 2010.

RESENDE, C. X.; DILLE, J.; PLATT, G. M.; BASTOS, I. N.; SOARES, G. A.; *Materials Chemistry and Physics*, v. 109, p. 429–435, 2008.

ROSALES-LEAL, J. I.; RODRÍGUEZ-VALVERDE, M. A.; MAZZAGLIA, G.; RAMÓN-TORREGROSA, P. J.; DÍAZ-RODRÍGUEZ, L.; GARCÍA-MARTÍNEZ, O.; VALLECILLO-CAPILLA, M.; RUIZ, C.; CABRERIZO-VÍLCHEZ, M. A.; *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, v. 365, p. 222–229, 2010.

SADER, M. S.; BALDUINO, A.; SOARES, G. D. E. A.; BOROJEVIC, R.; *Clin Oral Impl Res*, v. 16, p. 667–675, 2005.

SAHA, R.; NIX, W. D.; *Acta Materialia*, v. 50, p. 23-38, 2002.

SANTOS, E.; KUROMOTO, N. K.; SOARES, G. A.; *Materials Chemistry and Physics*, v. 102, p. 92–97, 2007.

SHI, J.; DING, C.; WU, Y.; Surf .Coat. Technol., v. 137, p. 97–103, 2001.

SIBUM, H.; Advanced Engineering Materials, v. 5, p. 393, 2003.

SIMMONS, G.; WANG, H.; **Single Crystal Elastic Constants and Calculated Aggregate Properties: A Handbook**, 2 ed., The M.I.T. Press, 1971

SNEDDON, I. N.; Int. J. Eng. Sci., v. 3, p. 47–56, 1965.

SOARES, P. C.; MIKOWSKI, A.; LEPIENSKI, C. M.; SANTOS, E.; SOARES, G. A.; FILHO, V. S.; KUROMOTO, N. K.; J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater, v. 84B, p. 524–530, 2008.

SONG, H. J.; PARK, S. H.; JEONG, S. H.; PARK, Y. J. Journal of Materials Processing Technology, v. 209, p. 864–870, 2009.

STILWELL, N. A.; TABOR, D.; Proc. Phys. Soc., v.78, p. 169–179, 1961.

SUL, Y. T.; JOHANSSON, C. B.; PETRONIS, S.; Biomaterials, v. 23, p. 491-501, 2002.

SUL, Y. T.; JOHANSSON, C. B.; JEONG, Y.; ROSER, K.; WENNERBERG, A.; ALBREKTSSON, T.; J Mater Sci Mater Med, v. 12, p. 1025-1031, 2001.

SUN, J.; HAN, Y.; CUI, K.; Surface & Coatings Technology, v. 202, p. 4248-4256, 2008.

SUN, L.; BERNDT, C. C.; GREY, C. P.; Materials Science and Engineering A, v. 360, p. 70-84, 2003.

SZESZ, E. M.; MARINO, C. E. B.; PONTE, H. A.; NASCIMENTO, F. C.; LEPIENSKI, C. M.; KUROMOTO, N. K.; Key Engineering Materials, v. 396, p. 381-384, 2008.

TABOR, D.; **The Hardness of Metals**. Oxford: Claredon Press, 1951.

TAKADAMA, H.; KIM, H. M.; KOKUBO, T.; NAKAMURA, T.; Journal of Biomedical Materials Research, v. 57, p. 441-448, 2001.

TSUI, T. Y.; PHARR, G. M.; Journal of Materials Research, v. 14, p. 292-301, 1999.

VELTEN, D.; BIEHL, V. F.; VALESKE, B.; POSSART, W.; BREME, J.; Journal of Biomedical Materials Research, v. 59, p. 18-28, 2002.

WANG, R. R.; FENTON, A.; Quintessence Int, v. 27, p. 401-408, 1996.

WANG, K.; Materials Science and Engineering A, v. 213, p. 134, 1996.

WEI, M.; KIM, H. M.; KOKUBO, T.; EVANS, J. H.; Mat. Sci. Eng. C, v. 20, p. 125, 2002.

WEI, D.; ZHOU, Y.; WANG, Y.; MENG, Q.; JIA D.; Surface & Coatings Technology, v. 202, p. 5012–5019, 2008.

WENNERBERG, A.; International Journal of Machine Tools & Manufacture, v. 38, p. 657-662, 1998.

YANG, B.; UCHIDA, M.; KIM, H. M.; ZHANG, X.; KOKUBO, T.; Biomaterials, v. 25, p. 1003-1010, 2004.